

LES INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DU SOL,
LES CONTAMINANTS ET LES MICROORGANISMES

par

Martin Héroux

essai présenté à la Faculté des sciences en vue de l'obtention du grade de
maître en environnement (M. Env.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, septembre 1997

IDENTIFICATION SIGNALÉTIQUE

LES INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DU SOL, LES CONTAMINANTS ET LES MICROORGANISMES

Martin Héroux

Essai effectué en vue de l'obtention du grade de maître en
environnement (M. Env.)

Université de Sherbrooke
septembre 1997

Mots clés : Interactions, contaminants, microorganismes, sols, enzymes, eau souterraine.

La connaissance des mécanismes d'interaction entre les particules du sol, l'eau souterraine, les contaminants et les microorganismes permet de comprendre et d'évaluer l'importance des différentes transformations physiques, chimiques et biologiques que subissent les contaminants au cours de leur déplacement dans le sol.

SOMMAIRE

Le sol apparaît comme un complexe dynamique à trois phases (solide, liquide et gazeuse) s'influençant réciproquement. Le sol est en fait le produit de l'altération de la couche superficielle sous l'action du climat, d'agents physiques, chimiques et biologiques. La phase solide du sol est un milieu poreux grâce auquel les phases liquide et gazeuse peuvent se déplacer. Elle forme un matériau adsorbant qui capte ou libère préférentiellement certaines molécules et particules dissoutes ou en suspension. La phase solide du sol est constituée de particules organiques et inorganiques. La nature chimique de ces particules dépend de leur origine. La fraction inorganique du sol reflète la composition des matériaux de base du sol (roc) et la matière organique prend naissance principalement dans la décomposition de végétaux.

La fraction inorganique est composée principalement de silicate d'aluminium, soit d'oxygène, de silice et d'aluminium, lui conférant une charge négative résiduelle en surface. Les différentes fractions minérales se différencient par leur granulométrie, l'argile présentant la plus petite taille et la plus grande surface spécifique. La fraction organique du sol se caractérise par des molécules à squelette carboné accompagné d'atomes d'hydrogène et de groupes fonctionnels pouvant se substituer aux atomes d'hydrogène. C'est au niveau des particules d'argile et de la fraction organique du sol que se déroule la majorité des phénomènes d'échanges et de transformations des contaminants se déplaçant au sein de la phase liquide du sol.

Les déchets et contaminants émis dans l'environnement par l'homme sont de nature solide, liquide ou gazeuse. Ils proviennent de plusieurs sources telles que les liquides générés dans les lieux d'enfouissement sanitaire et d'entreposage de déchets dangereux, les parcs à résidus miniers, les industries de la métallurgie, de la chimie organique et inorganique, les industries des peintures et solvants, les industries pharmaceutiques, la pétrochimie, les fertilisants, les pesticides et les insecticides utilisés en milieu agricole et forestier, ainsi que les réservoirs souterrains d'emmagasinement de produits pétroliers.

La composition des déchets rejetés dans l'environnement comprend des composés organiques, inorganiques, des composés acides, basiques, radioactifs, toxiques et inflammables. Les

principaux groupes fonctionnels associés aux contaminants et responsables de leurs interactions avec la surface des particules de sol et les microorganismes sont les groupes hydroxyles, carbonyles, carboxyles, amines, phénoliques et halogénés. Les contaminants précipitent ou se dissolvent au sein de la solution du sol et se déplacent dans le sol à l'intérieur duquel ils peuvent subir des modifications chimiques. Leur transport et leur destin dans le sol dépendent de processus hydrodynamiques tels que la diffusion, l'advection, la dispersion, et de différents autres phénomènes abiotiques tels que l'adsorption et la désorption aux particules de sol, l'ionisation, les échanges ioniques, l'hydrolyse et les phénomènes d'oxydoréduction. Le déplacement et la transformation des contaminants dans le sol dépendent également de phénomènes biotiques. Les phénomènes biotiques comprennent la catalyse des microorganismes et l'action des enzymes du sol.

Le processus hydrodynamique d'advection réfère au transport de masse des espèces solubles avec l'eau souterraine. L'advection se veut donc le mouvement longitudinal des eaux souterraines et des contaminants dissous dans le sol. La diffusion est un phénomène se déroulant à l'échelle moléculaire. Il s'agit du mouvement des molécules d'eau et des contaminants les uns par rapport aux autres, mouvement assimilable à un mouvement Brownien. La diffusion s'effectue, dans le cas des contaminants dissous, d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration en vue d'atteindre l'équilibre, selon le coefficient de diffusion propre à un contaminant dans un solvant donné. La dispersion mécanique est associée à la fois au transport fluide de masse, à la présence de pores dans le sol et, plus particulièrement, à l'agencement des espaces poreux. Elle décrit la migration de la solution du sol au sein des pores du sol.

Le processus abiotique d'adsorption, défini comme étant l'accumulation de contaminants à la surface des particules de sol, limite le déplacement des contaminants. La désorption constitue le phénomène inverse. Les contaminants sont alors en interaction avec la surface des particules par des liaisons covalentes, ioniques, hydrogènes, des forces électrostatiques, hydrophobes, de van der Waals et les interactions par dipôle ou dipôle induit. Différentes altérations physico-chimiques des contaminants peuvent également se produire.

Les microorganismes, lorsque fixés à la surface des particules du sol, peuvent transformer des

contaminants en composés différents, voire moins toxiques. Ultiment, la transformation des contaminants organiques produit du CO₂ (dioxyde de carbone) et de l'eau (minéralisation). Les microorganismes ont besoin de conditions de croissance particulières, telles que le pH, la température, la présence de nutriments et l'eau. Ils ont également besoin d'accepteurs d'électrons, éléments importants dans la production d'énergie et la dégradation des contaminants. Lorsque l'accepteur d'électrons est l'oxygène, les microorganismes sont dits aérobies. Si l'accepteur d'électrons présent dans le sol est un composé autre que l'oxygène, comme par exemple le fer, les nitrates, le manganèse et les sulfates, les microorganismes anaérobies prennent la relève et poursuivent la dégradation des contaminants.

Plusieurs techniques permettent d'évaluer la présence et l'activité des microorganismes dans le sol. Parmi celles-ci se trouvent la microscopie traditionnelle, le contraste de phase, l'épifluorescence, la microscopie électronique, la technique du nombre le plus probable, la mesure de l'ATP, la mesure de production d'acide muramique et la mesure des phospholipides. Par ces techniques, il a été permis d'évaluer la présence des microorganismes à 10⁸ cellules par millilitre dans une zone contaminée.

Les microorganismes du sol possèdent une membrane cellulaire composée d'une paroi cellulaire et d'une membrane plasmique, séparées par l'espace périplasmique. La membrane cellulaire assure la protection de la cellule, permet les échanges entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule et l'adsorption des microorganismes aux particules de sol. Elle est le siège de nombreuses réactions enzymatiques de dégradation des contaminants et de processus métaboliques. L'interaction entre les microorganismes et la surface des sols se déroule au niveau de la paroi cellulaire.

Les microorganismes de la biodégradation sont, dans la plupart des cas, fixés aux particules de sol par des échanges ioniques, des liaisons par pont hydrogène et des liaisons électrostatiques établies entre la membrane cellulaire et les particules de sol. Il est également possible pour les microorganismes de se détacher et de migrer avec la solution du sol. Différents facteurs affectent le transport des microorganismes dans le sol, comme la charge nette des particules de sol, le potentiel zêta, les dimensions cellulaires, l'encapsulation, la présence de flagelles, l'hydrophobicité, le coefficient de partition de l'adsorption cellulaire, le flot et la force ionique des eaux

souterraines. La minéralogie de la matrice affecte également le transport des microorganismes, tout comme le pH de la solution du sol.

Les propriétés propres aux microorganismes et pouvant affecter leur transport sont la taille, leurs tendances à former des agrégats de molécules, la forme, la motilité et le chémotaxisme (mouvement d'un organisme en réponse à un stimulus chimique).

Les microorganismes du sol excrètent des enzymes extra cellulaires. Les enzymes libres se retrouvent dans le sol et participent activement comme catalyseur de la dégradation des contaminants. Les principaux enzymes du sol sont les hydrolases, les oxidoréductases, les transférases et les lyases.

Les enzymes sont des macromolécules protéiques présentant quatre niveaux structurels. La structure primaire est l'arrangement séquentiel des acides aminés formant l'enzyme. Les structures secondaires et tertiaires forment l'arrangement tridimensionnel des enzymes. Enfin, la structure quaternaire est l'agencement des sous-unités au sein des complexes protéiques.

L'activité des enzymes dépend du pH, de la force ionique de la solution, de la température, de la présence d'inhibiteurs et de cofacteurs. Une variation de l'un ou l'autre de ces paramètres entraîne une modification positive ou négative de la vitesse de la réaction enzymatique. Les enzymes libres dans le sol sont rapidement dégradés. Toutefois, lorsqu'ils sont liés aux particules de sol, la protéolyse des enzymes est atténuée.

Les enzymes sont spécifiques à la réaction chimique particulière à laquelle ils participent. De ce fait, la réaction est optimale pour le substrat spécifique ou un groupe fonctionnel spécifique. Toutefois, dans le cas des enzymes du sol, spécialisés dans les phénomènes de dégradation, la spécificité est plus faible. Il s'agit alors de spécificité de liaisons chimiques.

Outre la dégradation des contaminants, les enzymes peuvent être utilisés dans le monde agricole comme indice de fertilité du sol, agent fertilisant, pour l'évaluation des mécanismes anaérobies de dégradation des contaminants et les impacts de la présence de contaminants dans les sols.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur et conseiller Alexandre Cabral pour sa patience et ses conseils judicieux et appropriés tout au long de la rédaction de mon essai.

Je tiens à remercier tout spécialement mes parents, Huguette Lefebvre Héroux et Roger Héroux ainsi que mon frère François pour leur support constant, leur patience sans borne, l'écoute attentive qu'ils m'ont offerte, leurs encouragements sincères et leurs nombreuses pensées positives.

Je tiens à remercier particulièrement une amie précieuse, Isabelle Taillon, pour sa présence, son support professionnel, son aide et sa patience à toute épreuve les soirs de déprime.

Je tiens également à remercier mon grand ami Pierre Caux ainsi que sa compagne Nancy Auger pour leur support, leurs encouragements et leur patience.

Je voudrais remercier mes colocataires et amis Christian Héroux et Stéphanie Viger pour leur patience à toute épreuve.

Enfin, je voudrais remercier mes collègues de travail Sophie Corriveau et Benoit Dagenais pour leurs précieux conseils ainsi que le support informatique offert.

TABLE DES MATIÈRES

	page
INTRODUCTION	1
1 LA PHYSIQUE DES SOLS	4
1.1 Éléments constituant un sol	4
1.1.1 Composition de la phase solide des sols	5
1.1.2 Classification des sols	6
1.1.3 Structure des sols	7
1.2 Propriétés de surface des sols	8
1.2.1 La surface des sols	9
1.2.2 Propriétés colloïdales	11
2 LES CONTAMINANTS PRÉSENTS DANS LES SOLS	14
2.1 Types de contaminants	14
2.1.1 Déchets dangereux et substances toxiques	14
2.1.2 Déchets potentiellement toxiques	15
2.2 Nature des rejets dans l'environnement	15
2.2.1 Liquides générés dans les lieux d'enfouissement	15
2.2.2 Composition de certains rejets d'opérations industrielles	17
2.3 Sources typiques de rejets	20
2.3.1 Rejets miniers	20
2.3.2 Les eaux de drainage des résidus miniers	21
2.3.3 Métallurgie, raffinage de métaux et alliages	21
2.3.4 Pétrochimie	22
2.3.5 Industries des peintures et solvants	23
2.3.6 Pesticides	23
2.3.7 Fertilisants inorganiques	24
2.3.8 Déchets solides municipaux	25
2.3.9 Réservoirs souterrains et hydrocarbures pétroliers	26
2.4 Groupes fonctionnels des contaminants et des sols	27
2.4.1 Fonction hydroxyle	28
2.4.2 Fonction carbonyle	28

2.4.3	Fonction carboxyle.....	29
2.4.4	Fonction amine.....	29
2.4.5	Fonction phénolique.....	30
2.4.6	Fonction halogénée	30
2.4.7	Groupes fonctionnels des sols organiques.....	31
2.5	Caractéristiques et propriétés des contaminants.....	31
2.5.1	Solubilité.....	31
2.5.2	Pression de vapeur	33
2.6	Physico-chimie des contaminants.....	33
2.6.1	Dissolution et précipitation.....	33
2.6.2	Adsorption-désorption	34
2.6.3	Évaporation	35
2.6.4	Altérations chimiques.....	35
3	LES INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DU SOL ET L'EAU DES PORES.....	38
3.1	Les propriétés de l'eau	38
3.1.1	Propriétés de la molécule d'eau	38
3.1.2	La solution du sol.....	39
3.2	Principales composantes de l'écoulement de l'eau souterraine	39
3.3	Liaisons et interactions.....	41
3.3.1	Distribution de la charge électrique à la surface des particules.....	41
3.3.2	Modèle de la double couche diffuse.....	42
3.3.3	Attraction intermoléculaire.....	43
3.4	Potentiel hydrique des sols et capillarité	45
4	LES INTERACTIONS ENTRE LES CONTAMINANTS DE LA SOLUTION DU SOL ET LES PARTICULES DU SOL	47
4.1	Adsorption-désorption	47
4.1.1	Principes fondamentaux de l'adsorption.....	47
4.1.2	L'adsorption à l'équilibre	48
4.1.3	La désorption à l'équilibre.....	51
4.1.4	L'adsorption et la désorption sans équilibre.....	52
4.2	Cosolvation	53

4.3 Ionisation.....	55
4.4 Échange d'ions	56
4.5 Oxydoréduction	57
4.6 Formation de molécules complexes	62
4.7 Hydrolyse	62
4.8 Interactions avec les composés organiques	63
4.8.1 Hydrocarbures	65
4.8.2 Polymères	65
5 LES INTERACTIONS DES PARTICULES SOLIDES AVEC LES MICROORGANISMES	67
5.1 Propriétés des microorganismes	67
5.1.1 Propriétés de la membrane cellulaire.....	68
5.1.2 Transport des microorganismes dans le sol	71
5.2 Activité microbienne	72
5.2.1 Cinétique de croissance	72
5.2.2 La quantification des microorganismes dans le sol	76
5.2.3 Microorganismes de la biodégradation.....	78
5.2.4 Détermination de l'activité microbienne.....	79
5.3 Paramètres de la biodégradation dans les sols	79
5.3.1 Nutriments	79
5.3.2 Oxygène.....	80
5.3.3 Degré de saturation en eau des sols	81
5.3.4 pH	82
5.3.5 Température	83
5.3.6 Accepteur d'électrons	83
5.3.7 Toxicité	84
5.3.8 Paramètres des sols	85
5.4 Processus métabolique dans les sols	85
5.4.1 Dégradation aérobie.....	86
5.4.2 Dégradation anaérobie/anoxique.....	89
5.5 Taux de biodégradation.....	93
6 POTENTIEL DES ENZYMES DU SOL	97

6.1 Description des enzymes du sol.....	97
6.1.1 Définition et propriétés des réactions enzymatiques	97
6.1.2 Les principaux groupes d'enzymes rencontrés dans les sols	101
6.1.3 Les sources d'enzymes	101
6.1.4 La présence des enzymes dans le sol.....	102
6.1.5 Les essais enzymatiques	103
6.2 La dégradation des contaminants du sol	104
6.3 Autres applications	106
CONCLUSION	108
RÉFÉRENCES	109

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1.1 Principaux éléments constituant un sol	5
Figure 1.2 Groupes fonctionnels des composés organiques	11
Figure 3.1 Modèle de la double couche diffuse	42
Figure 3.2 Illustration du concept du potentiel hydrique d'un sol et capillarité.....	46
Figure 4.1 Isothermes linéaires d'adsorption.....	50
Figure 4.2 Isothermes d'hystérèse de désorption.....	52
Figure 4.3 Concept des phases successives	53
Figure 4.4 K_{oc} vs pH pour le 2,4,5-trichlorophénol	55
Figure 4.5 pE versus pH indiquant certaines régions du sol.....	59
Figure 4.6 Réactions redox dans les sols.....	61
Figure 4.7 Distribution des composés organiques non-polaires entre la matière solide et les eaux souterraines	64
Figure 5.1 Phases de croissance microbienne (système fermé).....	73
Figure 5.2 Relation entre la croissance spécifique de la biomasse et le facteur limitant de croissance.....	75
Figure 5.3 Donneurs et accepteurs d'électrons importants dans les réactions de biodégradation.....	87
Figure 5.4 Période d'adaptation lors de la dégradation anaérobie d'halobenzoates	94
Figure 5.5 Période d'acclimatation de chlorobenzoates en fonction de la concentration.....	95
Figure 5.6 Conceptualisation du déplacement substrat à travers le biofilm.....	95
Figure 6.1 Structure moléculaire de l'adénylate kinase.....	98
Figure 6.2 L'immobilisation et la stabilisation des enzymes dans les sols	103

LISTE DES TABLEAUX

page

Tableau 1.1	Dimension des particules selon la classification unifiée (ASTM D 2487)	7
Tableau 1.2	Propriétés de certaines surfaces siloxanes	10
Tableau 1.3	Propriétés de la matière organique dans l'eau.....	12
Tableau 2.1	Rejets typiques de certaines industries	18
Tableau 2.2	Propriétés des acides et des bases	19
Tableau 2.3	Paramètres caractérisant le lixiviat d'un lieu d'enfouissement sanitaire	26
Tableau 2.4	Groupe fonctionnel hydroxyle.....	28
Tableau 2.5	Groupe fonctionnel carbonyle.....	29
Tableau 2.6	Groupe fonctionnel carboxyle.....	29
Tableau 2.7	Groupe fonctionnel amine.....	30
Tableau 2.8	Groupe fonctionnel phénolique.....	30
Tableau 2.9	Groupe fonctionnel halogéné	30
Tableau 2.10	Groupes fonctionnels importants des composés organiques dissous	31
Tableau 3.1	Énergie des différentes liaisons moléculaires	45
Tableau 4.1	Constante d'équilibre des demi-réactions redox	58
Tableau 4.2	Séquences des réactions redox en circuit fermé.....	60
Tableau 5.1	Réactions d'oxydoréduction catalysées par des microorganismes	88
Tableau 5.2	Réactions d'oxydoréduction catalysées par des microorganismes en présence d'une concentration élevée de matières organiques	91

LISTE DES ANNEXES

	page
Annexe 1 Énergie d'interactions.....	116
Annexe 2 Revue des réactions de biodégradation et exemples de biodégradation contaminants en zones vierge et contaminée.....	122
Annexe 3 Quelques enzymes du sol et leurs substrats.....	143

INTRODUCTION

Depuis longtemps, l'homme cherche par tous les moyens à améliorer sa qualité de vie. La découverte de l'électricité fut l'un des événements marquants de l'industrialisation. De nombreux sites et complexes industriels virent alors le jour et se sont développés à un rythme effarant. Une foule de nouvelles substances ont été synthétisées et utilisées quotidiennement, notamment par les industries sidérurgique, pétrolière, pharmaceutique, chimique, pétrochimique, agricole et forestière. Parmi les substances produites, souvent sans contrôle adéquat, se retrouvent des composants contenant de fortes concentrations de métaux, de polymères de carbone, de composés halogénés, aromatiques et phénoliques, de pesticides, de fertilisants et d'hydrocarbures. La gestion parfois déficiente des rejets de production et de consommation ainsi que l'utilisation irresponsable de ces substances ont permis leur introduction dans l'environnement. On retrouve aujourd'hui plusieurs sites contaminés susceptibles d'affecter la population directement ou indirectement par l'introduction de substances toxiques ou cancérogènes au sein de la chaîne alimentaire. Les sites contaminés doivent maintenant être restaurés pour assurer la santé et la sécurité des êtres vivants.

La population a été sensibilisée à la problématique des sols contaminés au cours des années 70 et les solutions pour y remédier évoluent constamment. Les traitements utilisés sont regroupés principalement à l'intérieur de trois grandes catégories :

- Les traitements physico-chimiques (lessivage, utilisation de surfactants, etc.)
- Les traitements thermiques (incinération, désorption thermique)
- Les traitements biologiques (biodégradation)

Cependant, l'efficacité de ces traitements repose sur la connaissance appropriée des interactions entre les particules du sol, la solution du sol (comprenant l'eau souterraine et les contaminants dissous) et les contaminants lors de leur déplacement dans le sol. Les processus de transformation physico-chimiques et biologiques des contaminants au moment de leur migration sont également de la plus grande importance puisqu'ils jouent un rôle majeur dans la capacité d'interaction des contaminants avec les particules du sol. De plus, dans le cas des phénomènes biotiques, la

connaissance des mécanismes d'interaction entre les particules de sol, les contaminants et les microorganismes s'avère essentielle.

De nombreux travaux décrivant les processus de migration au sein de la solution du sol et d'interaction des contaminants avec les particules de sol ont été produits. Toutefois, la variable biotique n'a pas fait l'objet d'une étude aussi exhaustive à ce jour.

Cet essai a pour objet de cerner les mécanismes d'interaction entre les constituants du sol, l'eau souterraine, les microorganismes et les contaminants par une revue littéraire.

Dans un premier temps, un rappel de la physique des sols décrivant les éléments constituant un sol, les caractéristiques moléculaires des différents constituants de la phase solide du sol ainsi que les propriétés structurales et de surface permettent de visualiser l'importance des particules solides comme matrice de support des phénomènes d'adsorption régissant le déplacement de la solution du sol.

Par la suite, une revue sur les différents types de contaminants rejetés dans l'environnement, sur les fonctions chimiquement réactives des contaminants et sur les sources génératrices typiques sera fournie.

Les propriétés de l'eau, solvant de la solution du sol, ainsi que certaines propriétés hydrodynamiques de l'écoulement de la solution du sol seront décrites. Les liaisons et les interactions entre les molécules d'eau et la matrice solide du sol seront abordées.

Les mécanismes de migration de la solution du sol au sein de la phase solide du sol et des espaces lacunaires, les interactions entre les particules de sol et les eaux souterraines telles que la capillarité et l'adsorption, sans négliger l'importance des mouvements aqueux dans les sols, seront décrits.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption et plusieurs autres paramètres abiotiques responsables des contraintes d'écoulement de la solution du sol ainsi que des transformations physico-chimiques entraînant des modifications des caractéristiques des contaminants et la

modification des interactions avec la surface des sols seront abordés.

Enfin, la variable biotique, représentée par les microorganismes du sol et les enzymes extra cellulaires sera évoquée. Après une revue des propriétés des microorganismes et de l'activité bactérienne dans les sols, les différents paramètres de la croissance et du développement de la biomasse, ainsi que les processus métaboliques dans les sols seront discutés. Finalement, à titre complémentaire, les différentes caractéristiques des enzymes des sols telles que leur structure, leur origine, leur présence dans le sol et leur potentiel de dégradation des contaminants seront abordées.

1 LA PHYSIQUE DES SOLS

Les sols peuvent être définis de manière générale comme le produit de l'altération de la couche superficielle de la croûte terrestre sous l'action d'agents climatiques et biologiques. De cette définition découlent deux dimensions fondamentales de l'étude des sols, soit le temps et l'espace. Ainsi, le sol apparaît d'une part comme un milieu complexe, siège de nombreux phénomènes transitoires reposant sur l'activité biologique, et d'autre part comme une entité en interaction avec les éléments qui l'entourent (Musy, 1991).

L'évolution d'un sol dans le temps s'effectue selon des rythmes différents, si l'on considère la phase solide ou les phases fluides (liquide et gazeuse) du sol. En effet, les modifications de la phase solide, en termes de composition chimique et minéralogique ou d'organisation, sont généralement beaucoup plus lentes que les fluctuations des phases fluides. Quoique relativement stables, les sols subissent l'action de changements rapides affectant l'évolution des constituants liquides et gazeux, tout comme la température et la concentration en éléments dissous.

La variabilité spatiale des divers constituants du sol découle des dynamiques respectives régissant chacun. De nombreux facteurs influencent la genèse du sol. Les principaux sont le climat, les matériaux de base, le relief, l'action des organismes vivants et le temps. Ainsi, le produit de ces interactions varie considérablement d'une région à l'autre et, à une échelle plus restreinte, selon la profondeur dans le sol.

1.1 Éléments constituant un sol

En première analyse, le sol apparaît comme un complexe dynamique à trois phases (solide, liquide et gazeuse) s'influençant réciproquement. La phase solide du sol est à la fois un matériau poreux par lequel les phases liquide et gazeuse peuvent se déplacer et un matériau adsorbant qui capte ou libère préférentiellement certaines molécules et particules dissoutes ou en suspension. Les phases liquide et solide offrent les meilleures possibilités d'interactions avec les contaminants présents dans le sol. En effet, le lixiviat d'un contaminant se combine dans le sol avec la phase aqueuse, composée principalement d'eau et de substances dissoutes ou en suspension, formant le lixiviat total. Ce lixiviat interagit avec les particules du sol selon différents mécanismes qui seront décrits

plus loin.

1.1.1 Composition de la phase solide des sols

L'étude de la composition de la phase solide du sol démontre la présence de particules inorganiques et de particules organiques. La nature chimique de ces particules dépend de leur origine. La fraction inorganique du sol reflète la composition des matériaux de base du sol (roche-mère), alors que la portion organique trouve sa source principale dans la décomposition des organismes vivants, principalement les végétaux. La figure 1.1 présente les principaux constituants du sol et plus particulièrement de la phase solide du sol.

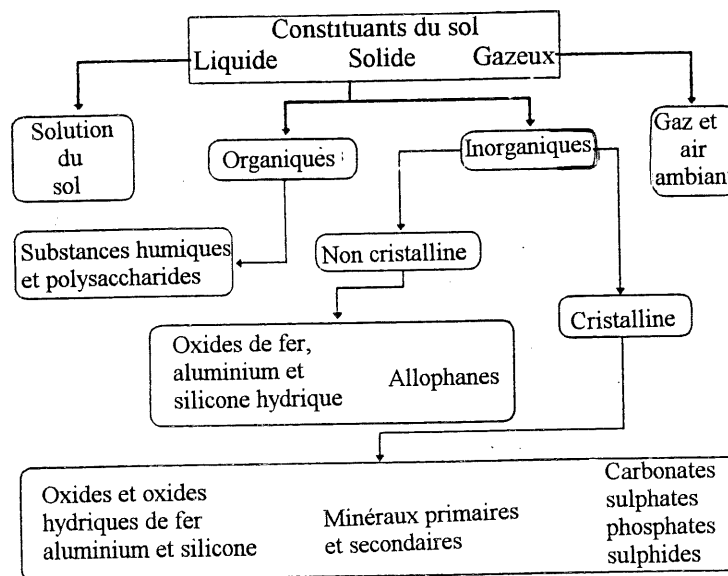


Figure 1.1 Principaux éléments constituant un sol (traduit de Yong *et al.*, 1992, p.32)

La fraction minérale du sol (fraction inorganique) se divise en deux catégories selon la structure moléculaire cristalline ou non cristalline de la particule. Elle est principalement composée de silicate d'aluminium, (environ 60 % de la fraction inorganique), soit d'oxygène, de silice et d'aluminium. Les cations nécessaires à l'équilibre des charges du silicate d'aluminium sont le deuxième composé en importance. Tous les autres composés représentent environ 1,5 % de la masse de la croûte terrestre (Musy, 1991).

La roche-mère (roc) est transformée en sol par l'action du climat. Ce phénomène consiste en une désintégration physique et des transformations chimiques du roc. Le broyage du roc et des minéraux de grande taille en particules de plus en plus fines résulte de l'éclatement des roches sous l'action de la chaleur et du froid, étant donné la différence entre les coefficients d'expansion des matériaux et des mouvements abrasifs de l'eau et de la glace sur le roc. Pour leur part, les transformations chimiques impliquent la perte ou l'addition de nouvelles molécules et de protons, afin de favoriser la formation de nouveaux composés par des réactions d'hydrolyse, d'hydratation, de substitution et d'oxydoréduction. Le taux de ces réactions chimiques dépend de la température, de l'humidité dans le sol, de la composition du sol, des constituants présents dans la phase aqueuse, du potentiel de migration de cette phase et de la stabilité des réactifs et des produits de ces réactions (Musy, 1991).

La fraction organique du sol se caractérise par des molécules à squelette carboné accompagnés d'atomes d'hydrogène. Étant donné son origine, la fraction organique constitue généralement le premier horizon de sol, alors que la fraction minérale, bien que présente dans les premiers horizons, constitue généralement les horizons inférieurs. La fraction organique représente de 0,5 % à 5 % en poids de la fraction minérale des sols de surface (Yong *et al.*, 1992). Certaines exceptions sont parfois rencontrées, comme dans le cas de tourbière où la proportion de matière organique peut atteindre 100 %.

1.1.2 Classification des sols

La fraction minérale des sols peut être différenciée selon la texture des particules qui la composent. Ce classement repose essentiellement sur la distribution granulométrique des particules fines du sol, soit les particules de diamètre apparent inférieur à 2 mm, représentées par le sable, le silt et l'argile. Le tableau 1.1 présente les différentes classes texturales selon le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ, 1995).

TABEAU 1.1 DIMENSION DES PARTICULES SELON LA CLASSIFICATION UNIFIÉE (ASTM D 2487)

CLASSES TEXTURALES	DIMENSIONS DES PARTICULES (MM)
Blocs	> 300
Cailloux	76,2 à 300
Gravier	4,76 à 76,2
Sable	0,074 à 4,76
Silt	0,005 à 0,074
Argile	< 0,005

Tiré de MEFQ (1995, p. 67)

Contrairement à la fraction minérale, la fraction organique des sols n'est pas constituée de particules élémentaires dissociables selon leurs dimensions, mais d'un ensemble de substances caractérisées par leur nature chimique. On distingue trois types de matériaux selon le degré de dégradation (Greenland et Hayes, 1978):

- La matière organique fraîche ou libre, soit les résidus, sécrétions et excréments de plantes et les animaux peu décomposés (rapport carbone-azote de 20 à 30)
- L'humus, sous-produit amorphe de la minéralisation primaire de la matière organique fraîche (rapport C-N de l'ordre de 10). L'humus est relativement stable; sa minéralisation est très lente.
- Les produits transitoires tels que polysaccharides, polypeptides, lignine, etc.

L'humus peut être divisé en trois sous-groupes formés par leurs réactions aux acides ou aux bases lors du procédé d'extraction. Il s'agit de l'acide humique, soluble dans une solution basique, l'acide fulvique, soluble dans les bases et les acides, et l'humins, insoluble dans les deux solutions.

1.1.3 Structure des sols

La structure des sols repose sur l'agencement des molécules qui la composent. Cet agencement contribue à la formation des espaces lacunaires (pores) entre les agrégats de molécules (macropores) et à l'intérieur des agrégats de molécules (micropores). Généralement, les

macropores sont remplis d'air tandis que les micropores contiennent une ou plusieurs molécules d'eau. La distribution et la dimension des pores dépendent donc de la dimension des agrégats et de la nature des particules formant ces agrégats. De plus, la migration de la phase liquide dans le sol s'effectue par les macropores. L'eau remplace alors la phase gazeuse.

À la surface des sols, soit l'interface entre l'atmosphère et le sol, plusieurs phénomènes contribuent au réarrangement des particules solides et, par extension, au volume des pores. L'alternance de périodes de pluie et de sécheresse constitue un facteur important, tout comme la présence de matière organique. Ainsi, les 500 premiers millimètres de profondeur du sol subissent les bouleversements les plus rapides et les plus rigoureux. Néanmoins, cette couche demeure le siège de la plus grande partie de l'activité biologique dans le sol. À des profondeurs dépassant 1 à 1,5 mètres pour les régions à climat tempéré, la raréfaction de l'oxygène diminue l'activité biologique. Par ailleurs, la structure des sols à cette profondeur subit peu de changement. Formés par le dépôt de particules, les sols à cette profondeur ne sont soumis, généralement, qu'à l'effet de la présence ou de l'absence d'eau. Par exemple, dans un sol argileux, la diminution de la quantité d'eau dans le sol entraînera la contraction des particules du sol et la formation de fissures. Parallèlement, un réarrangement moléculaire à la surface de ces fissures s'est opéré. Malgré une réhumidification des sols et de la fissure, la disparition de celle-ci n'est que temporaire. Ainsi, lors de la prochaine période de sécheresse, la fissure réapparaîtra au même endroit et sous la même forme que précédemment, due au réarrangement des molécules à la surface de la fissure. Le rôle de ces fissures dans la migration des contaminants en profondeur est très important puisque la migration demeure jusqu'à un certain point constante dans le temps (Yong *et al.*, 1992).

1.2 Propriétés de surface des sols

Lors de l'étude du transport des contaminants dans les sols, la nature des constituants du sol, plus particulièrement les propriétés de surface de ces éléments, devient incontournable source d'intérêt. En fait, ce sont ces constituants du sol qui deviendront les principaux partenaires de liaisons avec les groupes fonctionnels des contaminants. En ce sens, les propriétés chimiques des différents constituants des particules du sol doivent donc être décrites.

1.2.1 La surface des sols

Les minéraux inorganiques du sol se divisent en deux catégories : les minéraux primaires et les minéraux secondaires. Les minéraux primaires, dont les dimensions s'apparentent majoritairement aux fractions sable et silt du sol, sont composés principalement de quartz et de feldspath. À cause de leur plus grand diamètre, ces minéraux possèdent une surface spécifique plus petite. L'interaction entre la surface des minéraux primaires et les contaminants est donc faible (Holtz et Kovacs, 1981).

Les minéraux secondaires, de la taille des argiles, sont formés de feuillets superposés de silicate et d'aluminium (surface siloxane). Ils présentent une importante surface spécifique et jouent un rôle majeur dans l'interaction avec les contaminants à cause de leur charge électrique en surface. Les minéraux secondaires les plus communs sont les kaonilites, les chlorites, les micas, les montmorillonites et les vermiculites (Holtz et Kovacs, 1981).

La couche de silicate est formée par un réseau cristallin d'unités tétrahydriques d'atomes d'oxygène présentant en son centre un atome de silicium. Le feuillet d'aluminium est formé d'unités octaédriques d'oxygène contenant un atome d'aluminium. Une substitution isomorphique du silicium et de l'aluminium peut se produire, entraînant une modification de la charge naturelle négative des couches de silicate. Le contrebalancement de la charge négative s'effectue par la présence de cations s'immisçant entre les feuillets (Yong *et al.*, 1992). Ainsi, comme résumé dans le tableau 1.2, l'activité des interactions entre les contaminants et les surfaces siloxanes augmente parallèlement à la capacité d'échange cationique des minéraux qui elle-même est reliée à la surface spécifique des minéraux. De ce fait, la mesure de la capacité d'échange cationique constitue une méthode très utile d'évaluation de la charge des surfaces siloxanes (Yong *et al.*, 1992).

Les oxydes et les hydroxydes minéraux regroupent les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse, de titanium et de silice (Holtz et Kovacs, 1981). Leur surface est formée essentiellement de liaisons chimiques brisées. En milieu aqueux, ces liaisons sont stabilisées par les ions hydroxyles fournis par les molécules d'eau. La nature des charges à la surface des particules est sous l'influence du pH de la solution (Yong *et al.*, 1992).

TABLEAU 1.2 : PROPRIÉTÉS DE CERTAINES SURFACES SILOXANES

MINÉRAUX	CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE(cmol/kg)	SURFACE SPÉCIFIQUE(m ² /g)	ACTIVITÉ ÉCHANGE D'IONS
Kaolinite	5-10	10-20	faible
Chlorite	10-40	70-150	moyenne
Mica (illite)	25	80	moyenne
Montmorillonite	80-120	600-800	élevée
Vermiculite	120-150	600-800	élevée

Inspiré de Yong *et al.* (1992, p. 34-40)

Les minéraux inorganiques amorphes sont des molécules non cristallines généralement formées par des allophanes, des imogolites, de la silice amorphe, du fer amorphe et des hydroxydes d'aluminium. Par exemple, un allophane consiste en un arrangement non ordonné de silice tétraédrique et d'ions métalliques (généralement l'aluminium). La surface spécifique des allophanes est de 300 m²/g à 700 m²/g et sa capacité d'échange cationique est de 150 cmol/kg. De plus, elle augmente significativement avec une hausse de pH (Yong *et al.*, 1992).

La matière organique est composée à la base d'un squelette carboné aliphatique ou aromatique. Les propriétés des composés organiques proviennent de leur activité physico-chimique. Les principaux groupes fonctionnels, tels que montrés à la figure 1.2, sont les groupes hydroxyles, carboxyles, phénoliques et amines. Ces différents groupes présenteront des charges positives ou négatives selon le pH du sol et leur pKa et pKb respectif (Sigg *et al.*, 1992). Les groupes hydroxyle, carboxyle (acide humique et fulvique) et phénolique (acide fulvique) ont été identifiés comme étant les groupes fonctionnels les plus importants dans les sols organiques, particulièrement en ce qui a trait à la capacité d'échange cationique et le pouvoir chélateur (Yong *et al.*, 1992). De plus, selon De Jonge et Mittelmeijer-Hazelger (1996), la surface spécifique de la matière organique se situe entre 94 et 174 m²/g de sol. Le tableau 1.3 présente quelques propriétés de la matière organique naturelle dans l'eau.

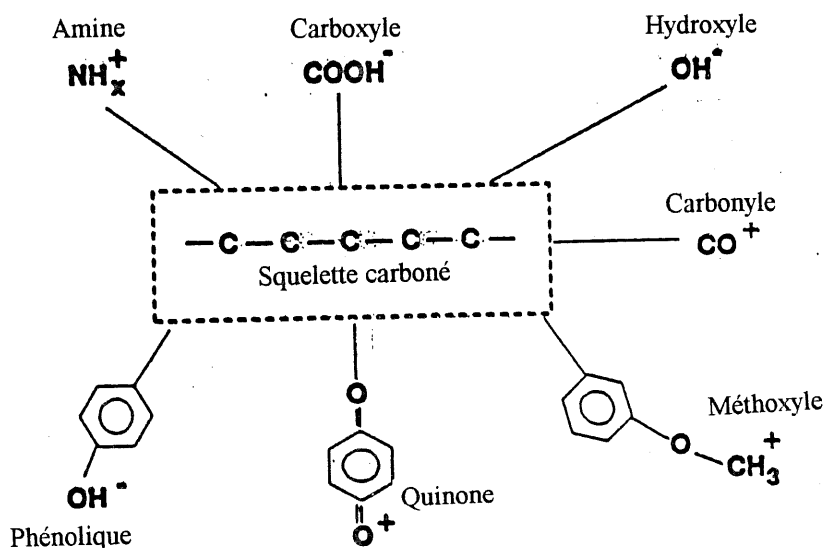


Figure 1.2 Groupes fonctionnels des composés organiques (traduit de Yong *et al.*, 1992, p.45)

1.2.2 Propriétés colloïdales

L'influence de la texture de la fraction organique sur les qualités physiques du sol provient essentiellement des propriétés colloïdales des minéraux argileux. En effet, par le jeu des substitutions isomorphiques hétérovalentes, la structure cristalline de nombreux minéraux argileux présente des sites de charges négatives (et parfois positives), de même que leurs bords externes, où le réseau cristallin est incomplet (Holtz et Kovacs, 1981). Les minéraux argileux exercent ainsi une attraction sur les molécules d'eau, pour lesquelles ils présentent une forte affinité, et sur les cations (et anions). Ces molécules et ions sont alors fixés sur les surfaces externes de ces minéraux en un processus d'adsorption de nature électrostatique et ce, de manière relativement fragile, en raison de l'action simultanée des forces d'attraction des charges des minéraux argileux et des forces de répulsion dues au mouvement Brownien des molécules d'eau (tendance à atteindre l'équilibre des concentrations par les molécules d'eau) (Holtz et Kovacs, 1981). L'ensemble de la zone d'adsorption forme une double couche électrostatique dont les caractéristiques déterminent notamment le degré d'hydratation des minéraux argileux. Ce phénomène conditionne fortement les processus d'échanges ioniques et de floculation-dispersion.

TABLEAU 1.3 PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS L'EAU

PROPRIÉTÉS	NATURE DES COMPOSÉS	PROCESSUS REPRÉSENTATIFS
Électrolyte	Composés possédant les groupes -COOH, -OH, -NH ₂ , -SH, acides carboniques, phénols, acides aminés, polyélectrolytes, acides humiques et fulviques	Réactions acido-basiques et formation de complexes, régulation de [H ⁺] et de [Me ^{z+}]
Réducteur	«CH ₂ O», phénols, tanins, polysaccharides, protéines, algues et bactéries {(CH ₂ O) ₁₀₀ (NH ₃) ₁₆ (H ₃ PO ₄)}	Respiration, transformation microbiologique, cycle du carbone total
Adsorbant (Absorbant)	Surface biogène, organismes, débris biologiques, matière inorganique recouverte de matière organique, humus	Adsorption de métaux et de composés non polaires («liaisons» hydrophobes), coagulation, absorption de composés hydrophobes (composés lipophiles)
Adsorbat	Acides fulviques et humiques	Adsorption sur les surfaces inorganiques, interactions polaires et hydrophobes

Adapté de Sigg *et al.* (1992, p.286)

L'intensité du phénomène d'adsorption dans un sol dépend d'une part de la densité de charge de ses éléments constitutifs mais également de leur surface spécifique. Cette surface est définie comme étant le rapport de la surface totale des particules à leur masse ou à leur volume. La surface spécifique des particules minérales varie en fonction de leur taille et de leur forme. Cette particularité est très importante dans le cas des minéraux argileux auxquels leur structure cristalline confère une forme aplatie et allongée de même que des surfaces internes considérables. En somme, le phénomène d'adsorption dans un sol est d'autant plus important que la concentration en argile de ce sol est élevée. Il varie selon le type de minéraux argileux rencontrés.

Les propriétés colloïdales de la matière organique proviennent de la décomposition de la matière organique fraîche, soit l'humus. Cependant, comme il s'agit d'une substance dite amorphe, l'existence de sites de charges négatives ne dépend pas de la structure cristalline de la molécule, mais plutôt de la dissociation des atomes d'hydrogènes du squelette carboné. L'ensemble des processus liés au phénomène d'adsorption, tels que les échanges ioniques et les processus de floculation-dispersion, sont sous la dépendance du pH du sol. (Yong *et al.*, 1992)

L'humus de la fraction organique joue un rôle semblable à celui des minéraux argileux, notamment par son action cohésive lors de l'organisation de la phase solide. Les minéraux argileux et l'humus peuvent également s'associer pour former des complexes argilo-humiques dont les fonctions structurales sont importantes. La formation de ces complexes peut s'effectuer par liaison électrostatique entre les sites électronégatifs de l'humus et les sites électropositifs des minéraux argileux, ou par l'intermédiaire de cations polyvalents tels que Ca^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{2+} formant des ponts cationiques entre le feuillet argileux et l'humus. Les composants électriquement neutres de l'humus peuvent interagir avec les minéraux argileux par des forces de Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes.

2 LES CONTAMINANTS PRÉSENTS DANS LES SOLS

La composition et les propriétés des différents contaminants représentent des facteurs importants lors de leur contact avec les particules du sol. Ces contaminants, présents par exemple dans le lixiviat de déchets solides et de rejets liquides, interagissent physiquement, chimiquement et biologiquement avec les particules du sol et les microorganismes présents dans le sol. Par conséquent, les mouvements ou l'accumulation de ces contaminants dans le sol dépendent de la nature du contaminant et de la nature des particules du sol. Ces interactions seront décrites dans la section 4. Le présent chapitre se veut une revue de la documentation présentée principalement par Yong *et al.*, 1992, Knox *et al.*, 1993, Dobbins *et al.*, 1992, Favre, 1996 et Sigg *et al.*, 1992.

2.1 Types de contaminants

Il est parfois difficile d'établir la nature des déchets rejetés. Les déchets émis dans l'environnement peuvent être classés de cinq façons différentes (Yong *et al.*, 1992) :

- Selon le milieu dans lequel ces déchets sont rejetés (eau, air, sol);
- Selon leurs caractéristiques physiques lors du rejet (gaz, liquide, solide);
- Selon les conséquences qu'un tel rejet peut amener;
- Selon le potentiel de risque généré par leur rejet ;
- Selon leur origine.

2.1.1 Déchets dangereux et substances toxiques

Le terme «dangereux» est fréquemment utilisé pour qualifier une substance toxique. Un déchet dangereux (*Règlement sur les déchets dangereux* (Q-2, r.3.01)) considère :

un rejet solide ou un amalgame de déchets solides, un résidu semi-liquide (à 20 °C), un résidu liquide ou gazeux, qui peuvent par leur quantité, leur concentration, leurs propriétés physiques, chimiques ou infectieuses telles que inflammabilité, corrosion, lixivabilité, réactivité et toxicité :

- a) causer, ou contribuer à une augmentation de la mortalité ou de maladies incurables;

- b) présenter un danger potentiel ou réel pour la santé ou l'environnement s'ils ne sont pas correctement gérés, entreposés, transportés ou disposés.

Le terme toxique réfère à une substance pouvant causer la mort ou infliger de sérieuses blessures à l'humain ou aux animaux. Les différentes caractéristiques reliées à une substance toxique considèrent son degré de phytotoxicité, son pouvoir mutagène (tératogène ou cancérigène), sa possibilité de bioaccumulation. Le niveau de toxicité est établi selon les valeurs de LD₅₀, et de LC₅₀, pour l'espèce la plus sensible (*Règlement sur les déchets dangereux* (Q-2, r.3.01)). En somme, une substance toxique constitue un déchet dangereux, quoique l'inverse ne s'applique pas nécessairement.

2.1.2 Déchets potentiellement toxiques

Une grande proportion de déchets solides ne peuvent être considérés comme dangereux ou toxiques sous leur forme solide ou pris individuellement. Cependant, le lixiviat provenant de ces déchets peut contenir certains éléments toxiques. De plus, la combinaison de ces éléments toxiques ou d'autres produits non toxiques présents dans le lixiviat peut entraîner la formation de nouvelles substances hautement toxiques par réactions chimiques spontanées. Ce phénomène est fréquemment rencontré dans les lieux d'enfouissement sanitaire puisque certains déchets domestiques admis (tels les solvants, les peintures, les piles, etc.) ne subissent aucun tri préalable. Afin de limiter ce phénomène, certaines municipalités organisent des collectes volontaires de déchets domestiques dangereux.

2.2 **Nature des rejets dans l'environnement**

Les déchets et contaminants émis dans l'environnement par l'homme sont de nature solide, liquide ou gazeuse.

2.2.1 Liquides générés dans les lieux d'enfouissement

Deux types de rejet liquide peuvent être générés par un amoncellement de résidus. Le LIXIVIAT PRIMAIRE représente le contenu liquide s'écoulant librement d'une pile de déchet de même que les constituants dissous dans cette phase liquide. Un lixiviat primaire peut être de nature aqueuse-organique, aqueuse-inorganique ou simplement organique. Par contre, le lixiviat généré par la

percolation des eaux entrant dans la pile d'emmagasinement et composé des eaux de percolation et des composés dissous des solutés se nomme le LIXIVIAT SECONDAIRE. Ce mélange peut être de nature aqueuse-organique ou aqueuse-inorganique, selon la composition des résidus emmagasinés. Ces deux types de lixiviat se combinent généralement à la base des piles d'emmagasinement avant d'entrer en contact avec le sol ou la membrane synthétique à la base de la pile et d'atteindre la nappe d'eau souterraine. En somme, les lixiviats primaires et secondaires consistent en un liquide éluant de nature organique ou aqueuse et de composés liquides ou solides dissous dans l'éluant. Le potentiel génotoxique des lixiviats de lieux d'enfouissement sanitaires et de déchets industriels présente le plus haut risque de toxicité, selon des essais bactériens réalisés sur différents rejets aqueux tels l'effluent d'usines de pâtes et papiers, les eaux usées de station d'épuration, les eaux de surface de la rivière Wilga (Pologne), des eaux souterraines contaminées (composés organiques halogénés) et des eaux potables (Helma *et al.*, 1996).

Il est utile de classer ces liquides selon leurs propriétés physiques et chimiques face aux interactions potentielles avec les matériaux du sol. Ces propriétés incluent l'acidité, la basicité, la polarité et la solubilité des composés organiques composant le lixiviat (Yong *et al.*, 1992).

Le groupe des acides inclut les liquides organiques acides ou les composés organiques possédant des groupes fonctionnels acides comme les phénols et les acides carboxyliques. Leur propriété de donneur de protons (acides de Bronsted) amène la possibilité de réagir avec les différents composés du sol. Il en va de même pour les liquides organiques basiques (receveur de protons selon Bronsted), dont la source principale origine de l'utilisation de solvants dans plusieurs industries. Les liquides organiques acides rencontrés dans le lixiviat de lieux d'enfouissement sanitaires constituent en fait des sous-produits de décomposition anaérobie tels que des acides acétique, propionique, butyrique et lactique (Sigg *et al.*, 1993).

Les liquides neutres ne possèdent pas de charge nette contrairement aux liquides acides et basiques. Cependant, les liquides organiques neutres polaires présentent une distribution asymétrique de leur densité d'électrons résultant en un dipôle électrique. Ce phénomène permet la formation d'une liaison électrostatique (liaison de Van der Waals) entre ces molécules et les particules du sol. C'est le cas des alcools, aldéhydes, cétones, glycols et des alkyles halogénées

(Knox *et al.*, 1993). Les liquides organiques non polaires ne présentent que de très faibles moments dipolaires et sont donc peu ou pas solubles dans l'eau. On retrouve dans cette catégorie les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Les composés organiques et inorganiques présents dans le lixiviat formés à partir de différents rejets solides et liquides peuvent différer de la composition du contaminant principal formant ce rejet puisque des transformations chimiques peuvent survenir. Cependant, l'abondance relative d'un composé dissous donné dépend de la nature du principal éluant. Par exemple, si le liquide est organique, neutre et non polaire, il présentera une forte capacité pour le transport de composés de même nature. Si l'éluant est en prédominance de l'eau, sa capacité de transport pour les liquides non polaires inorganiques sera relativement faible. En effet, l'eau possède une plus grande capacité d'élution pour les composés organiques polaires (ils seront miscibles mutuellement en toute proportion), pour les composés inorganiques acides et basiques de même que pour les sels (Yong *et al.*, 1992).

2.2.2 Composition de certains rejets d'opérations industrielles

Les déchets générés par les différentes industries peuvent être qualifiés, dans la plupart des cas, comme des rejets d'opération. Le tableau 2.1 présente les principaux rejets d'opération d'industries. Les quantités, la composition et la proportion des constituants du rejet sont variables selon le procédé technologique utilisé, la manutention des rejets et les contrôles internes.

Plusieurs des inorganiques présentés au tableau 2.1 sont formés par des composés chimiques dont l'élément principal n'est pas le carbone. La plupart de ces composés inorganiques sont stables, même s'ils réagissent rapidement lors de réactions chimiques. Ils sont solubles dans l'eau, non combustibles et peuvent être constitués de plusieurs éléments différents, quoique leur structure est souvent moins complexe que celle des composés organiques.

TABLEAU 2.1 REJETS TYPIQUES DE CERTAINES INDUSTRIES

Industries	Rejets d'opération
Imprimeries	Acides, bases, métaux lourds, inorganiques, solvants, encres, résidus de placage.
Pesticides	Métaux, inorganiques, pesticides, cyanures, solvants.
Métallurgie	Acides, bases, cyanures, métaux lourds, solvants, résidus de placage, substances inflammables et réactives.
Peintures et revêtements	Acides, bases, métaux lourds, inorganiques, pesticides, solvants, substances inflammables et réactives.
Chimiques	Acides, bases, cyanures, métaux lourds, solvants, substances inflammables et réactives.
Laboratoires	Acides, bases, métaux lourds, inorganiques, cyanures, solvants, substances inflammables, réactives, radioactives.

Adapté de Yong *et al.*, (1992, p.61)

En général, les métaux lourds donnent facilement leurs électrons pour former des ions positifs. Ils peuvent alors être classés selon le principe d'acide et base forte ou faible (acide et base de Lewis). Les métaux lourds peuvent transmettre un courant électrique et constituent des éléments très toxiques et de forte densité ($\rho > 5 \text{ mg/m}^3$) (Yong *et al.*, 1992). Ils découlent généralement des rejets d'opération des industries minières, métallurgiques, électroplastiques et du raffinement de minerais. Les principaux éléments de cette catégorie sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). La toxicité de certains de ces éléments s'établit comme suit : $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}$ (Yong *et al.*, 1992). Dans le sol, à des pH élevés, les métaux ont tendance à s'accumuler et à demeurer dans les couches supérieures du sol. À de faibles pH, ils se retrouvent dans la solution du sol en association avec des molécules organiques, sous forme de complexes organométalliques. Les métaux lourds peuvent être retirés du sol par précipitation à l'aide d'hydroxydes ou de carbonates et par coprécipitation avec des oxydes de fer ou de manganèse hydraté. L'efficacité d'enlèvement tend à s'accroître avec l'augmentation du pH.

Les acides se définissent, selon Lewis, comme des substances pouvant accepter une paire d'électrons transmis par une base. Par extension, une base se définit comme une substance pouvant donner une paire d'électrons. Cette définition fut complétée par Pearson (Pearson, 1968) par la subdivision de ces catégories en acides et bases fortes et faibles selon certaines propriétés.

Il n'existe pas de frontière très précise entre les catégories faibles et fortes. Cependant, les bases fortes s'associent généralement avec les acides forts et les bases faibles avec les acides faibles.

TABLEAU 2.2 PROPRIÉTÉS DES ACIDES ET DES BASES

Composé	Propriétés
Acide fort	Généralement de petite taille, forte charge positive et électronégativité, faible polarisabilité, aucune paire d'électrons libre dans sa couche de valence.
Acide faible	Généralement de grosse molécule avec une faible charge positive, faible électronégativité, forte polarisabilité, possède une paire d'électrons libre dans sa couche de valence.
Base forte	Généralement de petite taille, haute électronégativité, faible polarisabilité, difficile à oxyder.
Base faible	Généralement de grande taille, faible électronégativité, forte polarisabilité, facile à oxyder.

Un sel est une substance qui cède un ion autre qu'un ion hydrogène (H^+) ou un ion hydroxyde (OH^-) lors de sa dissolution. Ainsi, un sel se forme lors du remplacement d'un hydrogène acide d'un composé acide par un métal (ex. Na^{2+} , SO_4^{2-}) ou un groupement basique (ex. NH_4^+ , NO_3^-). La majorité des sels ont une structure ionique en raison de leur liaison chimique interne. Ils apparaissent naturellement dans plusieurs sols et se rencontrent fréquemment dans les rejets d'opérations de nombreuses industries. La présence anthropique de sels dans le sol se produit lors de l'application de fertilisants, par la présence de déchets, par la précipitation des composés rejetés à l'atmosphère et par l'irrigation des terres. Les principaux sels rencontrés dans le sol contiennent du sodium, du calcium, du magnésium, du potassium, du bicarbonate, du carbonate, des chlorures, des sulfates et des nitrates (Yong *et al.*, 1992).

Le cyanure est un poison extrêmement puissant possédant un point de fusion élevé. Il existe sous forme anionique CN^- à des pH supérieurs à huit (8) et sous forme acide HCN à des pH inférieurs à huit (8). L'ion aqueux CN^- est un puissant agent de liaison pouvant se combiner à différents métaux pour former des complexes stables tels que le cyanure de potassium, le cyanure de sodium, le cyanure de mercure et le cyanure ferrique (Yong *et al.*, 1992). La majorité des cyanures métalliques sont insolubles dans l'eau mais peuvent se dissocier en ion CN^- . Cet ion peut alors se combiner avec l'ion H^+ pour former l'acide faible HCN . Contrairement à la plupart des anions toxiques, le cyanure peut être biodégradé.

2.3 Sources typiques de rejets

Certaines industries sont reconnues comme étant de grandes productrices de déchets, soit par leur quantité ou leur toxicité. Les sections suivantes décrivent brièvement les rejets typiques de certaines de ces industries tout en les reliant à certaines étapes du procédé en cause.

2.3.1 Rejets miniers

La plupart des rejets miniers sont associés à l'extraction du minerai de la roche-mère et des différents matériaux du sol ainsi qu'au procédé de production des métaux (aluminium, fer, cuivre, zinc, or, plomb, molybdène, argent, tungstène, uranium, etc.) ou des non-métaux (amiante, charbon, baryte, gypse, syénite, potasse, sel, quartz bitumineux, chaux, sable, gravier et pierre). En raison du caractère intrinsèque et de la composition de la roche-mère ou des matériaux du sol, ces rejets consistent en des métaux lourds et autres éléments toxiques. On distingue deux types de rejet : les rejets solides et les rejets liquides.

Les rejets solides générés par les activités minières (résidus miniers) se composent de sols, de débris rocheux et de particules de roc ne contenant aucun minéral ou du minerai ne pouvant être extrait de façon rentable. Lors de la purification du minerai, en plus de concentrer les minéraux sélectionnés, le broyage du roc entraîne la libération de minéraux indésirables. Ces rejets solides sont généralement disposés en piles ou dans des lagunes aménagées de façon à limiter la migration des contaminants. De par leur nature chimique et leur pH, ces résidus reçoivent le qualificatif de déchets dangereux.

Les rejets liquides générés lors des opérations minières proviennent généralement du drainage hydraulique se produisant à l'intersection entre les parois des cavités minières et le niveau des eaux souterraines, de même que des eaux de décantation lors de la concentration du minerai. Les rejets liquides sont principalement composés d'eau et d'une grande variété de composés organiques et inorganiques dissous pouvant réagir en synergie pour former des éléments très toxiques.

2.3.2 Les eaux de drainage des résidus miniers

Lorsque les résidus miniers sont emmagasinés en piles sur le sol ou placés dans des excavations prévues à cet effet, des problèmes particuliers d'eaux usées se produisent. Ce phénomène, bien connu sous le nom de drainage acide des résidus miniers, survient lorsque les eaux de pluies percolent à travers ce milieu réducteur, produisant des eaux usées acides. Par cette baisse de pH, la solubilisation et la migration des métaux lourds s'accroissent. Par exemple, les minéraux sulfurés (sulfure de plomb, cuivre, nickel, zinc et argent) sont instables et s'oxydent lorsque exposés à l'oxygène ou à l'eau. Cette réaction produit de l'acide sulfurique qui accroît la solubilité des métaux lourds libérés. Lors du début du processus, le taux de réaction chimique est lent. Cependant, au fur et à mesure que la réaction se déroule dans le temps, le milieu s'acidifie et la température augmente, entraînant une accélération du taux de réaction chimique. De plus, à un pH avoisinant deux à quatre, la biomasse catalyse la réaction de deux à trois degrés de magnitude.

Le drainage acide minier se rencontre également dans les mines de charbon. Les résidus d'extraction du charbon contiennent de la pyrite provenant de la roche-mère. Lorsque exposée à l'atmosphère, une oxydation géochimique de la pyrite libère des acides sulfuriques, ferriques ferreux et des ions hydrogènes, acidifiant le milieu jusqu'à un pH avoisinant deux (Paines, 1987).

2.3.3 Métallurgie, raffinage de métaux et alliages

La production de l'acier et du fer génère des quantités appréciables de rejets de trois types : les particules fines d'oxydes de fer provenant des dépoussiéreurs et de la scorie, les rejets acides et les rejets d'huiles minérales. Au cours du procédé de production du minerai de fer, l'air vicié par des particules et des poussières est épuré par voie humide grâce à un épurateur, tout comme lors de la production de lingots d'acier. L'eau provenant de ces épurateurs contient alors de 1000 à 10 000 mg/l de particules en suspension, dont certains métaux tels que le zinc, le plomb, le soufre, le

phosphore, le sodium et le potassium. Les rejets acides, composés à près de 90 % d'acide sulfurique, découlent des opérations de décapage de l'acier. Outre l'acide sulfurique, ces solutions contiennent également des acides libres, des sulfates de fer, des poussières et des limailles en suspension, des agents mouillants et différents éléments à l'état de trace. Enfin, les opérations de polissage suivant le décapage produisent des huiles de laminage à l'état libre ou émulsifié, des lubrifiants et des huiles hydrauliques. L'effluent d'une aciérie moyenne contient environ 200 mg/l d'huile, dont 25 % sous forme émulsifiée stable (Yong *et al.*, 1992).

La production de métaux non ferreux tels que le cuivre, le plomb, le zinc et le nickel génère également une grande quantité de déchets parfois toxiques. L'extraction et le raffinage du cuivre engendrent des résidus d'affinage. Les concentrations les plus élevées proviennent des épaisseurs de boues (jusqu'à 380 000 mg/l) et des poussières recueillies par les précipitateurs électrostatiques (240 000 à 280 000 mg/l) (Yong *et al.*, 1992).

Contrairement à l'extraction du cuivre, le grillage du concentré de zinc ne produit pas de scories. Les rejets produits sous forme de boues lors des étapes de raffinage du métal sont emmagasinés dans des réservoirs sur le site. Ces boues contiennent environ 40 % de matières solides en suspension. Les rejets acides de ces réservoirs et les eaux usées générées au cours du procédé de raffinage doivent être traités avant leur rejet dans le bassin récepteur.

Le plomb est extrait principalement en coproduction avec le zinc ou comme sous-produit de minerais composés de plusieurs métaux. Les constituants des rejets de raffinage du plomb incluent de nombreux métaux en concentrations élevées, tels que le cadmium, le cuivre, le plomb, le zinc et le manganèse. On retrouve ces métaux dans les scories, les boues générées au cours des différentes étapes de raffinage et lors du dragage des bassins de stabilisation de ces boues (Yong *et al.*, 1992).

2.3.4 Pétrochimie

Lors du raffinage du pétrole, l'eau est utilisée pour la génération de vapeur et comme échangeur d'énergie (chaleur). Les eaux usées d'un tel type d'industrie contiennent une grande quantité d'huiles libres et émulsifiées. On retrouve également des hydrocarbures solubles (composés

phénoliques) présents dans le pétrole. Des métaux lourds à l'état de trace peuvent également se retrouver dans ces eaux usées. Ils proviennent des agents anticorrosifs utilisés pour limiter la dégradation du système de refroidissement. Par contre, la production de rejets solides se rencontre dans plusieurs étapes du procédé. Ils proviennent de la décantation des résidus de procédé émanant de l'entreposage des produits jusqu'aux rejets généraux provenant de l'entretien des installations. La plupart de ces rejets tombent sous la définition de déchets dangereux.

2.3.5 Industries des peintures et solvants

L'industrie des peintures utilise de nombreux produits organiques et inorganiques comme matières premières. Cependant, cette industrie ne produit pas de rejet de production dans le sens de sous-produits d'exploitation. Ces rejets proviennent principalement de l'emballage des matières premières et des produits finis, de l'équipement de contrôle de la pollution de l'air et des eaux, des produits finis non conformes aux normes de qualité et de déversements accidentels. La plupart des produits non conformes ou provenant de déversements sont récupérés et réutilisés.

Lors de la formulation des peintures et revêtements, plusieurs composés métalliques sont utilisés comme pigments, des huiles et des résines de polymère comme constituants de base et des solvants comme diluants. Près de 6 % de la production se retrouve sous forme de déchets lors de déversements et de rejets de produits non conformes. Ainsi, les composés potentiellement dangereux contenus dans les peintures incluent des métaux et des composés inorganiques tels que l'arsenic, le béryllium, le cadmium, le chrome, le cuivre, le cobalt, le plomb, le mercure, le sélénium, l'amiante, les cyanures et des composés organiques tels que des hydrocarbures halogénés et des pesticides (Yong *et al.*, 1992).

2.3.6 Pesticides

L'utilisation de pesticides est devenue pratique courante dans le monde agricole et sylvicole. Les pesticides jouent un rôle vital dans le contrôle des insectes et les maladies des cultures. Cependant, ils amènent des effets dangereux et indésirables sur les systèmes environnementaux. Ces effets incluent la destruction d'espèces non ciblées, le développement de résistance aux pesticides, l'accumulation dans la chaîne alimentaire, la persistance dans plusieurs écosystèmes et leur présence dans les sources d'eau naturelle. Les pesticides incluent les insecticides, les

herbicides, les fongicides, les rodenticides, les fumigènes et les facteurs de croissance.

La persistance d'un pesticide dans la nature repose sur la durée nécessaire à sa dégradation en sous-produits inoffensifs. Comme le mode de dégradation principal est biochimique, les facteurs réduisant l'activité biologique tels qu'un faible taux d'humidité dans le sol, une faible concentration en oxygène, de basses températures, un faible contenu organique et des pH extrêmes contribuent à la diminution du taux de dégradation des pesticides. L'influence relative de chacun de ces facteurs dépend du pesticide en cause et des conditions inhérentes au site. Ainsi, les valeurs de persistance des pesticides d'usage commun présentent des durées variant entre une semaine (insecticide à base de carbamate) et cinq (5) ans (insecticides à base d'hydrocarbures chlorés) (Yong *et al.*, 1992).

La plupart des pesticides sont des solutions aqueuses ou des suspensions organiques et de composés organiques halogénés. Les rejets inorganiques résultent de la présence d'arsenic, d'arséniate et de composé mercuré. Le thallium et le sulfate de thallium se retrouvent principalement dans les rejets de rodenticides. Les rejets indésirables de pesticides dans l'environnement découlent du nettoyage périodique des conduites de remplissage, mélanges, et des réservoirs d'épandage, de déversements accidentels, d'un lessivage de la zone d'épandage et l'écoulement non désiré des eaux de ruissellement.

2.3.7 Fertilisants inorganiques

Les fertilisants se classent en trois groupes principaux, selon l'apport en éléments nutritifs qu'ils fournissent aux cultures. On distingue les fertilisants azotés, phosphorés et potassiques. La pollution par application des fertilisants inorganiques provient surtout des engrais azotés. Les composés azotés dégradent le milieu aquatique, tant en surface qu'en profondeur. La présence d'azote dans les cours d'eau provoque une augmentation de l'activité biologique, telle que la production d'algues, amenant une diminution de la quantité d'oxygène dissous, favorisant l'eutrophisation des lacs. L'azote, sous forme de nitrate, est transporté des lieux d'épandage vers les cours d'eau par l'érosion du sol causée par le vent et la pluie.

2.3.8 Déchets solides municipaux

Le caractère hétérogène des déchets solides municipaux émane de leurs sources de rejets, soit résidentielles, commerciales et parfois industrielles (ex. les usines de transformation). La nature des déchets est donc très variée. On peut les classer sommairement en rejets alimentaires, ordures ménagères, cendres et résidus d'incinération, rejets de construction et de démolition et divers autres déchets. La composition des rejets municipaux varie beaucoup selon l'attitude sociale, le contexte économique et le climat régional.

Tel qu'il a été souligné auparavant, le lixiviat produit dans un lieu d'enfouissement sanitaire est un liquide hautement complexe, compte tenu de l'hétérogénéité des déchets qui y sont amenés. Ce mélange, principalement aqueux, se forme lors de la dissolution de différents composés organiques, inorganiques, ioniques et anioniques, par la présence de colloïdes en suspension et de microorganismes. Il contient également des sous-produits de dégradation de la matière organique et de réactions chimiques spontanées, potentiellement très toxiques pour les eaux souterraines et les sols environnants. La quantité de lixiviat produit dépend de la composition des déchets présents, des différents paramètres régissant le phénomène de dissolution et des activités physico-chimiques et biologiques du site. Par extension, la composition du lixiviat dépend également de ces facteurs. De plus, elle dépend de la quantité d'eau s'étant infiltrée dans les piles d'emménagement de déchets, de l'âge du site d'enfouissement et particulièrement du pH. Le tableau suivant présente les différents paramètres qui sont utilisés comme indicateur analytique de la composition du lixiviat recueilli ou présent dans les eaux souterraines à proximité d'un lieu d'enfouissement sanitaire (Yong *et al.*, 1992).

Plusieurs composés toxiques se retrouvent dans les lieux d'enfouissement sanitaires en raison des problèmes de contrôle des intrants. Il s'agit principalement de déchets domestiques tels que des peintures, solvants, nettoyants domestiques, insecticides, pesticides, aérosols, piles alcalines ou rechargeables, contenants métalliques, etc. Ces déchets parfois dangereux sont exempts des règlements régissant les industries productrices ou utilisatrices de ces matériaux à cause de leur faible quantité générée par chaque individu. Cependant, lorsque combinées dans un lieu d'enfouissement sanitaire, ces faibles quantités deviennent une source significative de pollution des eaux souterraines.

TABLEAU 2.3 PARAMÈTRES CARACTÉRISANT LE LIXIVIAT D'UN LIEU D'ENFOUISSEMENT SANITAIRE

Physique	Chimique		Biologique
	Organique	Inorganique	
Apparence	Composition chimique	Composition chimique	Demande
pH	Demande chimique en	Solides totaux	biochimique en
Potentiel	oxygène (DCO)	Alcalinité et acidité	oxygène (DBO)
d'oxydoréduction		Dureté	Coliformes (totaux, fécaux, etc.)
Conductivité			
Coloration			
Turbidité			
Température			

Traduit de Yong *et al.*, (1992, p.86)

2.3.9 Réservoirs souterrains et hydrocarbures pétroliers

Il existe plus de 40 000 réservoirs enfouis au Québec (MEFQ, 1996). Ces réservoirs, dont la majorité sont à paroi simple en acier, contiennent des hydrocarbures. Ils se trouvent sur les terrains de stations-service, d'industries, de bâtiments publics et de particuliers. De nombreux facteurs, dont les propriétés corrosives du sol environnant et la qualité de l'installation, influencent la vitesse à laquelle le réservoir se détériore. La durée de vie d'un réservoir est généralement de 17 ans (MEFQ, 1996). Cependant, bien des réservoirs fuient avant d'avoir atteint cet âge et contaminent les sols et les eaux souterraines.

Actuellement, plus de 80 % des terrains inventoriés par le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec sont contaminés principalement par des hydrocarbures (MEFQ, 1988). Les hydrocarbures sont des mélanges organiques complexes de plusieurs centaines de substances constituées d'une chaîne de carbones sur laquelle se greffent des atomes d'hydrogène ou d'oxygène. Ils peuvent être constitués de chaînes linéaires simples (hydrocarbures aliphatiques) ou multiples, ramifiées cycliques ou aromatiques, et supporter divers groupements fonctionnels. Les principaux produits commerciaux issus des transformations chimiques du pétrole brut (craquage ou reformage) sont :

- les paraffines (C_nH_{2n+2}) – alcanes à chaîne droite ou ramifiée. Il s'agit d'hydrocarbures complètement saturés;
- les naphènes (C_nH_{2n}) – hydrocarbures cycliques complètement saturés;
- les oléfines – hydrocarbures linéaires insaturés (présentant une ou plusieurs liaisons multiples entre les atomes de carbone);
- les aromatiques – regroupent les hydrocarbures cycliques et insaturés comprenant au moins un noyau benzénique.

Les hydrocarbures sont des composés non polaires qui ont généralement une solubilité limitée dans l'eau. Ils forment alors des complexes multiphasés lorsqu'ils atteignent les eaux souterraines dans le sol. Le nombre de carbones ainsi que leur disposition dans la molécule ont un effet direct sur les propriétés physico-chimiques du composé. Généralement, les hydrocarbures de moins de quatre (4) atomes de carbone sont des gaz, alors que les molécules contenant jusqu'à 17 atomes de carbone sont des liquides de densité inférieure à 1. Ils flotteront donc sur l'eau (MEFQ, 1996).

2.4 Groupes fonctionnels des contaminants et des sols

La nature des groupes fonctionnels formant un contaminant influence les caractéristiques du composé et son habilité à se lier avec les particules du sol. Par exemple, selon l'endroit où un groupe fonctionnel se retrouve à l'intérieur d'une molécule de contaminant, il influencera les caractéristiques du composé et contribuera grandement à la détermination du mécanisme d'accumulation, la persistance et la destinée de ces composés dans le sol (Yong *et al.*, 1992).

Les deux groupes fonctionnels majeurs sont (Sigg *et al.*, 1993):

- les groupes fonctionnels ayant une liaison carbone-oxygène ($C=O$); soit les groupes carboxyle, carbonyle, hydroxyle, méthoxyle et les esters;
- les groupes fonctionnels possédant une liaison azotée; soit les groupes aminés et nitriles.

L'acquisition d'une charge positive ou négative se fait par le processus de dissociation et d'association d'un ion H^+ à partir d'un groupe fonctionnel d'un contaminant ou d'une particule de

sol. Cette dissociation dépend de la constante de dissociation de chacun des groupes fonctionnels concernés et du pH. Les composés peuvent donc être considérés de charge fixe, variable ou d'une combinaison des deux selon les conditions du milieu.

2.4.1 Fonction hydroxyle

Le groupe fonctionnel hydroxyle repose sur la liaison d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Dans les sols, ce groupe forme la surface réactive dominante des minéraux argileux, des silicates amorphes, des oxydes métalliques, des oxyhydroxydes et des hydroxydes (Sposito, 1984). Chez les contaminants, le groupe hydroxyle est présent dans deux grandes classes de composés : les alcools (méthyle, éthyle, isopropyle et n-butyle) et les phénols (monohydrique et polyhydrique).

TABLEAU 2.4 GROUPE FONCTIONNEL HYDROXYLE

Dérivé	Groupe fonctionnel	Formule générale	Exemples
Eau	- OH	H-OH	H-OH (eau)
Alcool	- OH	R-OH	CH ₃ -OH (méthanol)
Phénol	- OH	Ar-OH	C ₆ H ₅ -OH (phénol)

2.4.2 Fonction carbonyle

Les composés carbonylés regroupent les composés possédant un groupe fonctionnel aldéhyde ou cétone. Le lien double rattachant les atomes de carbone et d'oxygène permet la formation de moment dipolaire au sein de la plupart des composés de ce groupe, puisque les deux paires d'électrons formant ce lien ne sont pas partagées symétriquement. Cette polarisation de la molécule permet la liaison d'un composé carbonylé avec un proton ou un composé de charge positive. Cette liaison est cependant considérée comme très faible. Le degré d'oxydation d'un aldéhyde diffère de celui d'une cétone. Un aldéhyde peut facilement être oxydé en son acide correspondant puisqu'il possède un atome d'hydrogène rattaché à la fonction carbonyle, contrairement à la cétone, caractérisée par un double lien entre l'atome d'oxygène et de carbone et l'absence d'hydrogène (Favre, 1996).

TABLEAU 2.5 GROUPE FONCTIONNEL CARBONYLE

Dérivé	Groupe fonctionnel	Exemples
Cétone	-CO-	CH ₃ -CO-CH ₃ (acétone)
Aldéhyde	-(C)HO	CH ₃ -CHO (formaldéhyde)

2.4.3 Fonction carboxyle

Le groupe carboxyle combine les fonctions carbonyle et hydroxyle au sein d'un même groupe fonctionnel. À cause de leur habilité à donner un ion hydrogène pour former des substances basiques, la plupart des composés carboxylés sont acides. En comparaison avec les acides inorganiques, ils sont considérés comme des acides faibles. Les acides carboxyliques sont divisés en deux catégories selon leurs propriétés physiques. Les acides de faible poids moléculaire sont généralement liquides, solubles dans l'eau et émettent des odeurs caractéristiques, tandis que les acides carboxyliques de haut poids moléculaire sont «solides» (semblables à une cire) et sont pratiquement insolubles (Sigg *et al.*, 1993).

TABLEAU 2.6 GROUPE FONCTIONNEL CARBOXYLE

Dérivé	Groupe fonctionnel	Formule générale	Exemples
Acides	-COOH	R-COOH	CH ₃ -COOH (acide carboxylique)

2.4.4 Fonction amine

Les amines sont des molécules organiques basiques formant des sels stables sous l'action d'un acide fort. Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques ou une combinaison des deux selon la nature de la molécule à laquelle le groupe fonctionnel est rattaché. On divise les amines en trois classes (primaire, secondaire ou tertiaire), selon le degré de substitution de l'atome d'azote, soit par un alkyle ou un aryle. Les amines aliphatiques sont des bases plus fortes que l'ammoniaque (NH₃), et les amines aromatiques plus faibles que l'ammoniaque (Sigg *et al.*, 1993).

TABLEAU 2.7 GROUPE FONCTIONNEL AMINE

Dérivé	Groupe fonctionnel	Formule générale	Exemples
Amines	- NH ₂	R-NH ₂ Ar-NH ₂ Ar-NH-Ar	H-NH ₂ (ammoniaque) C ₆ H ₅ -NH ₂ (aniline) C ₆ H ₅ -NH-C ₆ H ₅ (diphénalamine)

2.4.5 Fonction phénolique

Le groupe des fonctions phénoliques consiste en un groupement hydroxyle rattaché à un carbone d'un noyau aromatique. Les phénols peuvent se combiner avec d'autres composés tels les pesticides, l'alcool et les hydrocarbures pour former des composés comme l'acide anthranilique, l'acide cinnamique, acide gallique, l'acide para-hydroxyl-benzoïque, etc. Les principaux contaminants phénoliques rencontrés dans les sols sont les pesticides, les alcools cycliques (créosols, naphhtols), les quinones, les nitrophénols et les pentachlorophénols (Favre, 1996).

TABLEAU 2.8 GROUPE FONCTIONNEL PHÉNOLIQUE

Dérivé	Groupe fonctionnel	Formule générale	Exemples
Phénolique	-Ar-OH	R-Ar-OH	para OH-AR-OH (hydroquinone)

2.4.6 Fonction halogénée

Lors d'une réaction de chloration d'un hydrocarbure aliphatique, un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de chlore. Plusieurs isomères sont alors possibles (1,2-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthane, 2,2-dichloropropane, etc). Ces hydrocarbures chlorés sont à la base de nombreux polymères. La réactivité chimique de ces composés repose sur la liaison C-Cl (Sigg *et al.*, 1993).

TABLEAU 2.9 GROUPE FONCTIONNEL HALOGÉNÉ

Dérivé	Groupe fonctionnel	Formule générale	Exemples
Halogénés	-Cl, -Br, etc.	R-Cl	CH ₃ -CH ₂ -Cl (chloroéthane) Cl-CH ₂ -CH ₂ -Cl (1,2 dichloroéthane)

2.4.7 Groupes fonctionnels des sols organiques

Les groupes fonctionnels de surface prédominants dans les sols organiques incluent les groupes carboxyles, hydroxyles, carbonyles, amines et sulfhydryles (-SH) (tableau 2.10). Ces groupes fonctionnels contribuent à la capacité d'échanges cationiques des sols organiques, leur permettant d'agir comme donneur ou accepteur de protons (Sigg *et al.*, 1993; Yong *et al.*, 1992).

TABLEAU 2.10 GROUPES FONCTIONNELS IMPORTANTS DES COMPOSÉS ORGANIQUES DISSOUS

Groupes fonctionnels	Structure	Présence
Acides		
Acides carboxyliques	$R-COOH$	90% de tous les composés dissous
Groupements énoïques	$R-COH=CH_2$	Humus aquatiques
Phénols	$Ar-OH$	Humus, phénols
Quinones	$Ar=O$	Humus, quinones
Neutres		
Alcools	$R-CH_2-OH$	Humus, sucres
Éthers	$R_1-CH_2-O-CH_2-R_2$	Humus
Cétones	$R_1-C=OR_2$	Humus, cétones liquides
Aldéhydes	$R_1-C=O$	Sucres
Esters, lactones	$R_1-C=OO-R_2$	Humus, acide tannique, acides hydroxycarboxyliques
Basiques		
Amines	$R_1-N-R_2R_3$	Acides aminés
Amides	$R_1-C=ON-R_2R_3$	Peptides

Adapté de Sigg (1992, p.289)

2.5 Caractéristiques et propriétés des contaminants

2.5.1 Solubilité

La quantité de soluté requise pour former une solution saturée dans une quantité donnée de solvant à une température spécifique se nomme solubilité du solvant (Sigg *et al.*, 1993). Les termes solubles et insolubles sont relatifs, et le degré de solubilité peut être relié à une constante

d'équilibre. Pour un électrolyte partiellement soluble, un équilibre existe entre le solide et les ions en solution :



Aussi longtemps qu'une portion du solide demeure dans la solution, l'équilibre atteint ne subit pas de modification. La concentration du solide peut être incorporée à l'intérieur de la constante d'équilibre pour former la *constante de produit de solubilité* (K_{sp}) (Sigg *et al.*, 1993):

$$K_{sp} = K_{eq} [A_mB_n]_{(s)} = [A^{+n}]_m [B^{-m}]_n \quad (2.2)$$

Cette constante représente la valeur maximale de la concentration en ions d'un électrolyte dans un produit donné pour des conditions données. Elle peut être obtenue à partir de la solubilité en moles par litres (mole/l) d'un électrolyte.

Les liens électrostatiques entre les ions en solution sont un facteur important à considérer. Les cristaux formés par de petits ions sont plus difficiles à défaire que ceux formés entre les ions de plus grande taille, étant donné la proximité des ions. Ainsi, pour un cation donné, le fluorure (F^-) et les hydroxydes (OH^-) sont moins solubles que les nitrates (NO_3^-) ou les perchlorates (ClO_4^-). Un autre facteur important à considérer est la charge des ions. Les ions possédant une charge négative plus élevée, comme le phosphate (PO_4^{3-}), interagiront plus fortement avec les cations que le nitrate ou le perchlorate.

Les substances les plus solubles dans l'eau ont plus de facilité à se désorber des particules du sol, à se solubiliser dans l'eau et seront moins aptes à passer sous la phase gazeuse. Par ailleurs, les substances qui ne possèdent pas de groupe pouvant développer des liens hydrogènes ou faiblement polaire, comme les hydrocarbures et les hydrocarbures halogénés, ont habituellement une très faible solubilité avec l'eau. De plus, les petites molécules pénètrent plus facilement la structure de l'eau et possèdent donc une meilleure solubilité que les plus grandes molécules (Benefield *et al.* 1982).

2.5.2 Pression de vapeur

La pression de vapeur d'un liquide ou d'un solide est la pression de gaz en équilibre avec le liquide ou le solide à une température donnée. Un liquide comme l'essence possède une pression de vapeur élevée et s'évapore rapidement. Ainsi, les produits chimiques possédant une pression de vapeur relativement faible ou une forte solubilité dans l'eau ou ayant une forte affinité avec les groupements fonctionnels d'un sol s'évaporent moins facilement (Yong *et al.*, 1992).

2.6 **Physico-chimie des contaminants**

Les contaminants inorganiques se retrouvent, à l'intérieur d'un panache de contamination, sous différentes formes (espèces), selon les conditions du milieu (pH, pE, présence de ligands organiques et inorganiques, etc.). Dans les eaux souterraines, un composé ou un élément peut se retrouver sous six formes différentes (Johnson *et al.*, 1989) : 1) ions libres (entourés uniquement de molécules d'eau); 2) composés insolubles (ex. Ag_2S , BaSO_4 ; 3) complexes métal-ligand; 4) composés adsorbés; 5) composés liés à une surface par échange ionique; 6) composés présentant différents niveaux d'oxydation. Il est donc important de connaître la forme sous laquelle un composé se retrouve dans la solution du sol et non simplement sa concentration puisque cette forme aura un impact important sur la mobilité, la toxicité et le potentiel réactionnel du composé (Knox, 1993).

2.6.1 Dissolution et précipitation

La composition naturelle des eaux souterraines est influencée par la dissolution des composés chimiques et la dégradation (usure) des composés minéraux du sol. La dissolution implique la solubilisation complète des éléments dans l'eau (ex. la gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se solubilise sous forme d'ions calcium et sulfate), tandis que l'usure des minéraux entraîne une solubilisation partielle de certains constituants des particules de sol. Par exemple, l'usure du feldspath permet la libération de cations tels que le calcium, le magnésium, le potassium, la silice et le sodium dans la solution du sol (Johnson *et al.*, 1989).

L'inverse de la dissolution est la précipitation. Un changement dans les conditions du milieu (pH, potentiel redox, température, concentration, etc.) peut entraîner le dépassement des limites de

dissolution de la solution pour un composé, résultant en la précipitation de celui-ci. Le processus de précipitation se déroule en deux phases : la nucléation et la croissance de la particule. La précipitation est une composante majeure de la rétention des métaux lourds dans les sols (Yong *et al.*, 1992). Les diagrammes d'équilibre entre les formes solide et dissoute permettent de visualiser l'état physique d'un composé en solution (Knox *et al.*, 1993)

2.6.2 Adsorption-désorption

Le terme sorption inclut à la fois l'absorption et l'adsorption, ceux-ci étant, dans le cas de composés organiques, des procédés difficiles à distinguer. Alors que l'adsorption considère principalement les interactions à la surface des molécules, l'absorption est fonction de la lipophilicité des composés hydrophobes et du contenu organique des matières solides absorbantes (Knox *et al.*, 1993). En général, plus un composé organique est hydrophobe, plus les phénomènes de sorption avec les sols ou les sédiments sont intenses. La solubilité d'un composé organique dépend en tout premier lieu des caractéristiques de sorption-désorption du sorbé (composé organique) en association avec le sorbant. Les caractéristiques physicochimiques déterminant l'étendue et la force de la sorption incluent :

- sorbant : nature, surface spécifique, charge et densité de charges, présence de régions hydrophobes, contenu organique (acide humique, fulvique, etc.)
- sorbé : nature, solubilité dans l'eau, présence de charge, présence de régions hydrophobes.

Lorsqu'un contaminant est libéré dans le sol, une certaine période de temps est nécessaire afin qu'un équilibre s'établisse entre la concentration de contaminants en phase dissoute et la concentration sorbée. Le *coefficient d'adsorption du sol* (K_{oc}) mesure la partition du contaminant entre la phase solide et la phase liquide. Il permet ainsi d'estimer l'étendue de la partition d'un contaminant dissous dans les eaux souterraines en mouvement dans le sol. Cependant, à de faibles concentrations, la capacité d'adsorption du sol doit être satisfaite avant de le retrouver à de grandes distances de la source d'émission (Knox *et al.*, 1993). Les phénomènes d'adsorption et de désorption seront discutés plus en détails à la section 4.1.

2.6.3 Évaporation

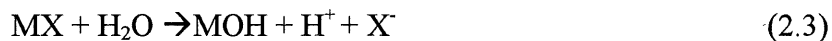
Le déplacement d'un composé de la phase liquide à la phase gazeuse s'appelle évaporation. L'importance de ce phénomène se mesure plus particulièrement chez les composés de faible solubilité ou de forte pression de vapeur. Ainsi, le degré d'évaporation dépend de l'équilibre de pression de vapeur, de la diffusion, de la dispersion, de la solubilité et de la température.

2.6.4 Altérations chimiques

Les altérations chimiques subies par un composé chimique dans l'environnement proviennent de l'une des réactions suivantes ou d'une combinaison de celles-ci : les phénomènes d'oxydoréductions, l'hydrolyse, les réactions d'halogénéation-déhalogénéation et les réactions photochimiques. La persistance et la toxicité d'un composé peuvent être altérées par les modifications chimiques de l'un ou l'autre de ces phénomènes. Ainsi, un composé toxique peut devenir inoffensif suite à l'action d'une altération chimique. À l'inverse, un composé inoffensif peut subir une modification chimique dont les dérivés sont très toxiques.

Les réactions d'oxydation et de réduction réfèrent au transfert d'électrons, parallèlement à une modification des composés en jeu. L'oxydation réfère à la perte d'électrons d'un composé au profit d'un agent oxydant (ex. oxygène), tandis que la réduction repose sur le gain d'un électron par un agent réducteur (ex. molécules organiques). L'oxydation et la réduction sont considérées comme des demi-réactions et se produisent conjointement : les électrons donnés par un composé doivent être acceptés par un second composé. En effet, les électrons, en tant qu'entité stable, n'existent pas en solution aqueuse (Knox *et al.*, 1993). Le taux de gain et de perte d'électrons suit généralement une cinétique de second ordre (Yong *et al.*, 1992). Plusieurs composés organiques, selon les conditions du milieu, peuvent agir comme oxydants ou réducteurs.

La décomposition de minéraux sous l'action d'ions hydrogène ou hydroxyde en milieu aqueux se nomme hydrolyse. La réaction d'hydrolyse d'un complexe organométallique peut être exprimée comme suit :



L'hydrolyse dans la solution d'un sol est contrôlée par le pH, le type et la concentration de cations en solution, le degré d'oxydation de ces cations et le potentiel redox de la solution de même que la température. L'hydrolyse se déroule plus facilement sous de hautes températures, en présence d'un faible contenu organique, à faible pH et sous faible potentiel redox. L'augmentation de la concentration en ions hydrogènes en présence d'acides libres augmente également la vitesse de réaction. De plus, la plupart des cations métalliques possédant une forte charge sont facilement hydrolysés en solution aqueuse. En fait, ces cations possèdent un faible pK. Le pK est le logarithme de la constante de dissociation (K) d'un électrolyte, le K étant le produit de la concentration des ions en solution sur la concentration du composé indissocié.

$$pK = \log_{10} 1/K \quad K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \quad (2.4)$$

En somme, le pK représente une caractéristique importante des solutions du sol par le fait qu'il régit l'équilibre entre les composés chimiques ionisables de même que le degré d'ionisation et la solubilité de ces composés. Ainsi, les électrolytes forts possèdent un faible pK et sont totalement dissous en solution aqueuse, contrairement aux électrolytes faibles (pK plus élevé) où un équilibre entre les ions et l'électrolyte s'établit.

Les réactions d'halogénéation consistent en l'ajout d'un halogène à une molécule telles que la chloration et la bromation. L'halogénéation est habituellement réalisée à l'aide d'un halogène moléculaire, avec ou sans catalyseur métallique ou par un halogène sous forme ionisée. Les réactions de déhalogénéation se produisent naturellement dans l'environnement par des réactions d'hydrolyses. Plusieurs composés halogénés sont susceptibles de subir une hydrolyse au niveau de la liaison ionique entre l'atome de carbone et l'halogène.(Yong *et al.*, 1992).

La modification structurale d'une molécule induite par la réduction électromagnétique dans la zone du visible et de l'ultraviolet ($\lambda = 240-700$ nm) se nomme réaction photochimique. Cependant, les radiations ionisantes naturelles ne sont pas assez puissantes pour infliger une altération moléculaire. Par contre, les rayons incidents sont absorbés par la molécule, entraînant un état d'excitation des électrons, les faisant passer des couches électroniques inférieures vers les

couches supérieures. Une réaction chimique de désactivation peut alors se produire. Dans certains cas, la réaction photochimique peut être suivie d'une réaction thermique. Fait à noter, l'absorption photochimique ne se produit que si la charge électronique de la molécule correspond à la longueur d'onde du rayon incident. Enfin, la structure du composé organique déterminera également la possibilité de réaction photochimique. En effet, l'absorption de rayonnement ultraviolet est commune aux composés aromatiques et insaturés. Généralement, une augmentation du nombre de doubles liaisons dans une molécule diminue la quantité d'énergie nécessaire pour une transition électronique.

3 LES INTERACTIONS ENTRE LES PARTICULES DU SOL ET L'EAU DES PORES

Les différents processus impliqués dans le phénomène de migration des contaminants dans un sol et à travers celui-ci contrôlent la quantité de contaminants transportés dans un secteur donné d'une portion de sol en un temps donné, la diminution de la concentration en contaminant par les phénomènes d'adsorption et de désorption, et le taux d'expansion du panache de contamination. Plusieurs de ces processus sont similaires aux interactions entre les particules du sol et l'eau souterraine. Puisque l'eau est le transporteur des contaminants dans le sol, la compréhension des forces régissant les interactions entre les particules du sol et l'eau souterraine s'avère importante.

3.1 Les propriétés de l'eau

La phase liquide du sol est considérée comme une solution aqueuse dont la composition varie dans le temps et d'un point à l'autre du sol.

3.1.1 Propriétés de la molécule d'eau

Une molécule d'eau peut être représentée en trois dimensions sous la forme d'un tétraèdre déformé. Les liaisons entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène forment un angle de $104,5^\circ$ (au lieu de $109,5^\circ$ dans un tétraèdre normal) (Stryer, 1988). La molécule d'eau se comporte comme un dipôle chargé négativement vers la molécule d'oxygène et positivement vers les molécules d'hydrogènes. Cette particularité, qui explique notamment les propriétés de l'eau telles que ses facultés de solvant pour les ions et les molécules polarisées, sa capacité d'adsorption sur les particules du sol et sa capacité d'hydratation des ions en solution, engendre une forte attraction moléculaire lorsque plusieurs molécules se côtoient. Il en résulte la formation d'un lien secondaire appelé pont ou liaison hydrogène.

La molécule d'eau peut facilement se dissocier ou s'ioniser par l'action d'une seconde molécule d'eau ou une autre molécule polaire, en ions hydronium (H_3O^+) et hydroxyle (OH^-). La concentration en ions hydroniums (aussi appelés ions hydrogènes ou protons H^+) d'une solution peut être exprimée en terme de potentiel hydrogène de la solution ou pH. Un pH faible indique une forte activité de protons et un pH élevé indique une faible activité des protons libres en solution.

3.1.2 La solution du sol

Bien que la solution du sol soit essentiellement constituée de molécules d'eau, elle contient également diverses substances dissoutes ou en suspension. Leur nature et leur concentration découlent en partie d'apports externes (ex. un contaminant) mais surtout d'échanges internes avec la matrice solide du sol. La solution du sol reflète ainsi dans une certaine mesure la garniture cationique de la matrice. Sa concentration en solutés, toutes espèces confondues, est donc très variable d'un endroit à un autre. Elle peut varier entre quelques parties par million (ppm) et un pourcentage élevé (%). Les solutions ioniques les plus courantes sont (Musy, 1991) :

- cations : H^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+
- anions : OH^- , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{--} , CO_3^{--}

Dans les sections qui suivent, deux catégories de processus qui définissent la migration de l'eau souterraine et des contaminants dissous dans les sols, soit les processus hydrodynamiques (physiques) et les processus chimiques (abiotiques) seront discutés. Le chapitre suivant s'attardera aux différentes interactions abiotiques entre les particules du sol et les contaminants présents dans les eaux souterraines. Le chapitre 5 décrira les processus biotiques régissant la biodégradation de contaminants par les microorganismes du sol.

3.2 Principales composantes de l'écoulement de l'eau souterraine

Les trois principaux phénomènes physiques formant les processus de transport hydrodynamique de l'eau souterraine et des composés en solution sont l'advection, la diffusion, et l'écoulement préférentiel ou dispersion mécanique. Les différents autres phénomènes abiotiques sont abordés au chapitre 4.

L'advection réfère au transport de masse des espèces solubles avec l'eau souterraine (Charbeneau *et al.*, 1993). Elle répond à la conductivité hydraulique du sol, au gradient hydraulique et à la porosité du milieu (Knox *et al.*, 1993). L'advection se veut donc le mouvement longitudinal des eaux souterraines et des contaminants dissous dans le sol. L'advection obéit à la Loi de Darcy (Charbeneau *et al.*, 1993).

La diffusion est un phénomène se déroulant à l'échelle moléculaire. Il s'agit en fait du mouvement des molécules d'eau et des contaminants les uns par rapport aux autres, mouvement assimilable à un mouvement Brownien. La diffusion s'effectue, dans le cas des contaminants dissous, d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration en vue d'atteindre l'équilibre, selon le coefficient de diffusion propre à un contaminant dans un solvant donné. Dans le cas de l'eau dans le sol, le coefficient de dispersion permet d'évaluer le déplacement de l'eau à travers les pores du sol. Les mouvements de diffusion des contaminants dans la phase aqueuse du sol peuvent être décrits mathématiquement par la première loi de Fick (Charbeneau *et al.*, 1993).

Le troisième mécanisme hydrodynamique est associé à la fois au transport fluidique de masse et à la présence de pores dans le sol, et plus particulièrement de l'agencement des espaces poreux. (Charbeneau *et al.*, 1993). Les molécules d'un fluide et les particules dissoutes à l'intérieur de ce fluide ont tendance à s'éloigner les unes des autres selon trois phénomènes physiques. En premier lieu, les particules les plus près des parois d'un pore se déplacent plus lentement que celles se trouvant au centre du canal formé par le pore (Knox *et al.*, 1993). En second lieu, les variations de dimensions d'un pore le long d'un canal entraînent différentes vitesses de déplacement des molécules dans ce pore (Charbeneau *et al.*, 1993). Enfin, deux molécules adjacentes dans un fluide peuvent emprunter en tout temps un pore différent dans le sol, modifiant leurs parcours. Il en résulte un écoulement préférentiel ou dispersion mécanique à travers la matrice du sol. Cet écoulement est d'autant plus important en milieu hétérogène puisque les dimensions et l'agencement des pores varient grandement selon la nature du sol (sable, silt, argile, etc.) et de l'alternance des différents horizons de sol (Knox *et al.*, 1993). Les résultats d'expériences menées sur le terrain et en laboratoire démontrent que la dispersion mécanique est plus importante en direction de l'écoulement de masse (dispersion longitudinale) qu'en direction perpendiculaire (dispersion transversale). Les équations mathématiques décrivant ce phénomène furent élaborées par Fickian (Charbeneau *et al.*, 1993).

La concentration d'une substance ou d'un contaminant se déplaçant dans le sol, dans l'espace et dans le temps peut être exprimée par l'équation (Freeze et Cherry, 1979; Knox *et al.*, 1993):

$$\frac{dC}{dt} = D_d \frac{d^2C}{dS_t^2} + D_i \frac{d^2C}{dS_t^2} - \frac{v dC}{dx} + \frac{\rho_b}{n} \frac{dS}{dt} + a + r \quad (3,1)$$

où les deux premiers termes de l'équation représentent les phénomènes de diffusion (D étant le coefficient de diffusion). Le troisième terme représente le phénomène d'advection (où v est la vitesse linéaire dans le sens de l'écoulement). Le quatrième terme représente les phénomènes d'adsorption et de désorption des contaminants sur les particules de sol (thème qui sera discuté au chapitre 4, section 4.1). Le cinquième terme (a) représente les différents phénomènes abiotiques (oxydoréduction, hydrolyse, échange ionique et formation de molécules complexes) qui seront abordés au chapitre 4, et le dernier terme (r) correspondant aux interactions entre les contaminants et les microorganismes et les enzymes du sol, sujets qui seront traités aux chapitres 5 et 6 respectivement.

3.3 Liaisons et interactions

3.3.1 Distribution de la charge électrique à la surface des particules

Comme discuté précédemment (section 1.2.2), les substitutions isomorphiques à l'intérieur du réseau cristallin des particules de sol par un ion de valence positive plus faible que l'ion substitué et les charges électriques provenant d'imperfections en bordure des molécules contribuent à la présence de charges négatives en surface. Ce phénomène est généralement appelé «charge fixe» à la surface des particules. On le retrouve principalement dans les minéraux chlorite, montmorillonite et vermiculite (Yong *et al.*, 1992)

Parallèlement, il existe à la surface de certaines particules du sol des charges variables (positive ou négative) dont la nature dépend du pH de la solution. Il s'agit en fait de charges résiduelles à la surface des minéraux, principalement de type kaolinite (alternance des feuillets de silice et d'aluminium 1:1). Les surfaces associées à ce phénomène sont appelées surfaces amphoténiques. Outre la kaolinite, les constituants du sol possédant une charge variable en surface sont les minéraux oxydes et hydroxydes, plusieurs composés inorganiques non cristallins et les composés inorganiques (Yong *et al.*, 1992).

Dans la solution du sol, il existe un point où la somme des charges positives et négatives à la surface des particules, comblées par les ions en solution (principalement H^+ et OH^-) et les composés présentant des groupes fonctionnels actifs, est nulle. Il n'y a alors plus de répulsion électrique entre les différentes particules. Ce point se nomme «zpc» (point de charge nulle ou zéro point charge). Le pH de la solution associé à ce point se nomme pH du point de charge nulle (Sigg *et al.*, 1992).

3.3.2 Modèle de la double couche diffuse

Les charges négatives à la surface des particules argileuses forment un interface électrique. Puisque la solution du sol contient des solutés présentant des charges positives, l'interaction entre les particules du sol et ces cations de la double couche électrique responsable de l'arrangement des charges positives et négatives à l'interface électrique. À proximité de la particule, la couche externe négative des particules et la première «rangée» de cations s'y rattachant forment la double couche électrique («electric double layer») (Young *et al.*, 1992). La distribution des particules positives et négatives hydratés ou partiellement hydratés des couches (ou nuages) subséquentes forme la couche diffuse (CD). L'ensemble de ces deux modèles forme la double couche diffuse (DCD). La figure 3.1 permet de visualiser la double couche diffuse.

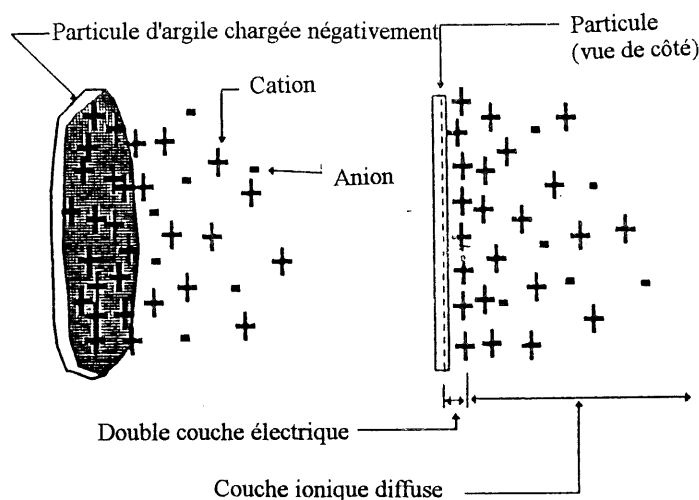


Figure 3.1 Modèle de la double couche diffuse (tirée de Yong *et al.*, 1992, p.93)

Plusieurs modèles tentent d'évaluer le potentiel électrique moyen selon la distance à la particule ainsi que les énergies d'interactions en jeu. Yong *et al.* (1992) présentent les modèles de Gouy et Chapman, Helmholtz, Stern, Grahame, DLVO et Flegmann. L'annexe 1 présente brièvement quelques-uns de ces modèles.

3.3.3 Attraction intermoléculaire

Les interactions moléculaires qui gouvernent les processus d'adsorption de l'eau et des contaminants sur les particules du sol reposent sur les couches électroniques des atomes et des forces qui décrivent les interactions entre les électrons et le noyau. Une revue des différents types de lien entre atomes (liens interatomiques) s'avère pertinente. Il est possible de diviser les forces d'attraction entre molécules selon la force des liens qu'elles produisent, soit les liens forts (primaires) et les liens de plus faible énergie (secondaires).

La plus grande force d'attraction entre atomes ou molécules est la force de Coulomb ou force ionique, produisant les liens covalents et ioniques. Cette force décroît selon le carré de la distance séparant les atomes (Freifelder, 1982). La liaison covalente (électrochimique) repose sur le partage d'un doublet d'électrons entre deux atomes visant à atteindre la configuration électronique d'un gaz rare. Ce partage produit une liaison très stable et directionnelle. Les principaux atomes formant ce type de liaison se trouvent au centre du tableau périodique. La molécule en résultant peut produire ou induire un dipôle. La liaison ionique (électrostatique) se produit lorsque deux ions de charge opposée s'unissent. En fait, l'atome présentant un électron de surplus dans ses couches de valence effectue le transfert de l'électron hautement énergétique à un atome dont les couches électroniques superficielles sont déficientes en comparaison avec la configuration électronique des gaz inertes. Ce transfert résulte en une liaison électriquement neutre (adsorption physique) entre les atomes et un important dipôle au sein de la nouvelle molécule qui elle-même peut induire un dipôle au sein de la molécule adjacente (Streitwieser et Heathcock, 1985).

Les liaisons secondaires, malgré leur faible énergie, sont très importantes dans le transport des contaminants dans le sol. La première catégorie de liaisons secondaires repose sur les forces de Van der Waals. Il s'agit des forces d'attraction entre les molécules neutres à l'intérieur desquelles les centres positifs et négatifs instantanés sont séparés, de façon à former des dipôles au sein de la

molécule; il en résulte une interaction entre deux dipôles adjacents. Le dipôle peut également induire la formation d'un nouveau dipôle dans la molécule adjacente, créant une attraction entre les deux molécules (Yong *et al.*, 1992).

L'énergie d'interaction entre les molécules décroît selon le deuxième jusqu'au septième ordre en fonction de la distance entre les molécules et le type d'interaction (dipôle-dipôle, dipôle-ion, dipôle induit-dipôle induit, etc.) (Yong *et al.*, 1992). Par surcroît, plus la surface de contact entre deux molécules est grande, plus l'énergie d'interaction est élevée. Les forces de Van der Waals sont les principales forces d'interaction entre les hydrocarbures (Streitwieser et Heathcock, 1985).

L'atome d'hydrogène peut attirer deux atomes électronégatifs partageant deux paires d'électrons de nuages distincts et formant une liaison ionique avec chacun des atomes. Cette liaison se nomme liaison hydrogène. Elle lui est unique à cause de sa petite taille (Yong *et al.*, 1992). La liaison hydrogène présente une plus grande énergie d'interaction que les autres liaisons secondaires. Elle est possible seulement avec les atomes présentant une électronégativité élevée, comme l'oxygène, le fluor et l'azote (Streitwieser et Heathcock, 1985). La liaison hydrogène forme un dipôle permanent au sein de la molécule (ex. H_2O). La liaison hydrogène est importante dans la structure cristalline de la glace, dans le maintien en place des feuillets de silice et d'aluminium à l'intérieur des minéraux argileux, dans l'adsorption de l'eau à la surface des particules d'argile et l'interaction entre les molécules organiques et les surfaces des particules d'argile (Yong *et al.*, 1992). Le tableau 3.1 présente une synthèse des principales liaisons atomiques et de leur énergie respective.

TABLEAU 3.1 ÉNERGIE DES DIFFÉRENTES LIAISONS MOLÉCULAIRES

ÉNERGIE D'INTERACTION		
TYPE DE LIAISON	DÉPENDANCE DE LA DISTANCE	MAGNITUDE (KJ/MOLE)
Covalente	pas d'expression simple	200-800
Ionique	r^{-1}	40-400
Hydrophobe	pas d'expression simple	10-30
Hydrogène	pas d'expression simple	10-30
van der Waals	principalement r^{-6}	10-40
Dipôle induit-dipôle induit	r^{-6}	3-10
Ion-dipôle	r^{-2}	3-10
Dipôle-dipôle	r^{-6}	0.5-3
Ion-dipôle induit	r^{-6}	0.4-3
Dipôle-dipôle induit	r^{-4}	0.4-3

Traduit de Freifelder (1982, p. 76) et Yong et al.(1992, p. 115)

3.4 Potentiel hydrique des sols et capillarité

Le potentiel hydrique d'un sol et la capillarité peuvent être visualisés de façon simple comme étant un phénomène de succion du sol. Ainsi, lorsque le sol est saturé en eau, la solution du sol peut se déplacer librement dans les espaces lacunaires. Toutefois, lorsque les surfaces des particules du sol ne sont pas pleinement hydratées, la solution du sol est retenue par un phénomène de succion des particules, limitant la migration de la solution du sol et des contaminants. L'expérience de Buckingham (Yong *et al.*, 1992) permet de démontrer le concept du potentiel hydrique des sols et la succion du sol formant la frange capillaire. L'expérience repose sur une colonne de sol dont la portion inférieure est immergée dans un récipient d'eau (figure 3.2, schéma central) dont la surface correspond au niveau de la nappe d'eau dans le sol sur la figure de droite.

Le graphe de gauche présente la colonne de sol immergé et les types d'énergies potentielles s'opposant dans le système de Buckingham, soit la capillarité et l'effet gravitationnel. Au fur et à mesure que nous gravissons la colonne de sol, le potentiel hydrique décroît; il devient de plus en plus négatif. À l'opposé, l'effet gravitationnel s'accroît avec l'élévation au sein de la colonne. Le graphique de droite montre que le contenu en eau dans la colonne de sol décroît avec la hauteur,

pour atteindre une valeur seuil (saturation irréductible) à laquelle le contenu en eau ne décroît plus. Par ailleurs, le point auquel le contenu en eau débute sa décroissance marquée est appelé la valeur d'entrée d'air du sol (Knox *et al.*, 1993). Elle est à peu près égale à la hauteur de la frange capillaire, délimitant la zone de capillarité de l'eau dans le sol et la zone où l'air devient continu dans le sol. Le contenu en eau de la zone capillaire est directement lié à la surface active spécifique des particules de sol (Yong *et al.*, 1992).

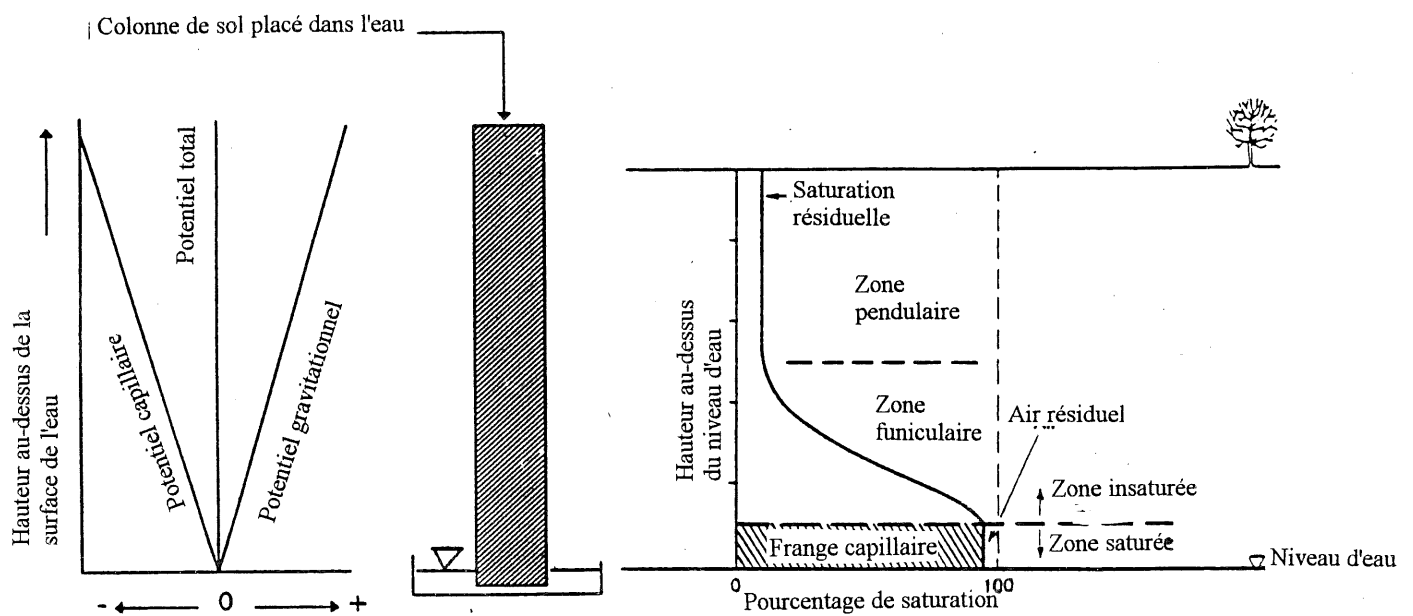


Figure 3.2 Illustration du concept du potentiel hydrique d'un sol et capillarité (tirée de Yong *et al.*, 1992, p.126 et Knox *et al.*, 1993, p.35)

4 LES INTERACTIONS ENTRE LES CONTAMINANTS DE LA SOLUTION DU SOL ET LES PARTICULES DU SOL

Dans le chapitre précédent, les principaux processus hydrodynamiques régissant le transport des contaminants furent mis en valeur. Dans le présent chapitre, les processus abiotiques importants dans le transport des contaminants dans le sol seront abordés. Les processus abiotiques affectent la migration des contaminants par les interactions qu'ils établissent entre les contaminants et les surfaces des particules de sol (adsorption, échange d'ions) ou en modifiant les propriétés physico-chimiques des contaminants (hydrolyse, réaction redox) qui pourront par la suite interagir différemment avec les surfaces des sols. La migration des contaminants est alors limitée par les interactions entre les particules de sol, favorisant les phénomènes de dégradation des contaminants par les microorganismes et les enzymes du sol (chapitres 5 et 6). Les processus abiotiques décrits dans ce chapitre sont l'adsorption-désorption, les échanges ioniques, l'oxydation-réduction (oxydoréduction), la précipitation-dissolution, l'hydrolyse, la cosolvation et l'ionisation.

4.1 Adsorption-désorption

L'adsorption et la désorption sont deux mécanismes très importants affectant le transport des contaminants dans le sol. Il s'agit de l'un des phénomènes abiotiques ayant le plus été étudié (Knox *et al.*, 1993)

4.1.1 Principes fondamentaux de l'adsorption

L'adsorption (ou sorption) est définie comme l'accumulation de composés à une interface (Adamson, 1982). Les interfaces d'intérêt lors du transport des contaminants dans le sol sont l'interface liquide-solide et l'interface liquide-air (Knox *et al.*, 1993). Weber (1991) définit l'absorption, phénomène difficilement dissociable de l'adsorption, comme l'accumulation de composés à l'intérieur de molécules organiques. Lors de l'adsorption de contaminants à la surface d'une particule, cette dernière forme le sorbant et le contaminant dissous dans la solution du sol le sorbé.

En général, les réactions d'adsorption peuvent être divisées en réactions basées sur l'action d'un sorbant ou d'un solvant. L'adsorption reposant sur l'action d'un sorbant met en jeu les affinités entre la surface du sorbant et le contaminant en solution, comme par exemple l'interaction entre un

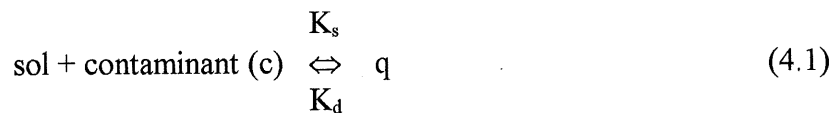
contaminant polaire ou ionisable et les sites à la surface des minéraux argileux favorisant les échanges cationiques. L'adsorption basée sur la solvation se produit principalement en présence de contaminants hydrophobes ou non polaires (contaminants organiques), difficilement solubles dans l'eau souterraine. En effet, il est plus avantageux énergétiquement pour un composé organique de s'adsorber à la surface d'une particule organique ou de s'insérer à l'intérieur d'une zone hydrophobe du sol que de demeurer au sein de la phase aqueuse.

Le phénomène d'adsorption d'un contaminant peut être relié aux interactions physiques, chimiques et d'échanges (Weber *et al.*, 1982). Il résulte d'une force électrostatique ou d'une combinaison de différentes forces électrostatiques telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes, le transfert de charge (liaison ionique), l'échange de ligand, l'échange d'ions, les interactions dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit et ion-dipôle, ainsi que la chemisorption (Knox *et al.*, 1993). La chemisorption est le fruit d'une réaction d'adsorption chimique de grande affinité entre la surface de la particule du sol (principalement à l'intérieur de la couche interne d'Helmoltz) et le contaminant (Yong *et al.*, 1992).

À cause du déplacement de la solution du sol dans le sol, les réactions d'adsorption et la désorption de contaminants solubles avec les particules du sol sont dépendantes du temps et n'atteignent pas instantanément l'équilibre (Yin *et al.*, 1997).

4.1.2 L'adsorption à l'équilibre

La théorie de l'adsorption à l'équilibre repose sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est élevé relativement à l'écoulement souterrain et que la cinétique de réaction est instantanée. L'équilibre adsorption-désorption peut s'exprimer comme l'interaction entre le sol et un contaminant pour former un composé adsorbé (q) selon l'équation suivante :



où k_s est la constante cinétique d'adsorption et k_d , la constante cinétique de désorption.

Un exemple de l'expression de la cinétique des taux de la réaction d'adsorption est donné dans

l'équation suivante (Davidson et McDougal, 1973) :

$$\frac{dq}{dt} = K_s \frac{\eta}{\rho_s (1-\eta)} C - K_d q \quad (4.2)$$

où q = masse de composés adsorbés par masse de sol (g/g)

C = concentration du contaminant dans l'eau souterraine (g/l)

η = fraction des espaces lacunaires occupés par l'eau (l/l)

ρ_s = densité du sol (g/l)

À l'équilibre, le taux instantané de réaction d'adsorption-désorption est égal à zéro (0). L'équation précédente peut donc s'exprimer de la façon suivante (Knox *et al.*, 1993) :

$$q = K_p C_e \quad (4.3)$$

où C_e = concentration du contaminant (g/l)

K_p = coefficient de partition linéaire à l'équilibre (l/g)

Cette expression simple de l'adsorption à l'équilibre permet de tracer les isothermes d'adsorption linéaire sur le graphique de q vs C_e dont la pente sera K_p (figure 4.1). Il est alors possible d'évaluer la masse de contaminants adsorbés aux particules du sol selon la concentration de la solution. Les équations de Langmuir et Freundlich (Sabatini et Austin, 1991) permettent de définir certains paramètres des isothermes d'adsorption à condition qu'un seul contaminant soit en cause. Le modèle de Langmuir est fréquemment utilisé pour évaluer le transport d'électrolytes tels que des nutriments et des métaux (Harter et Baker, 1977; Brown et Combs, 1985) ou des composés organiques neutres (Weber *et al.*, 1991).

Le modèle BET (Brunauer, Emmet, Teller, 1938) a été développé pour exprimer l'adsorption multicouche, puisque le modèle de Langmuir ne permettait de considérer que l'adsorption d'une seule couche de contaminants (Benefield *et al.*, 1982). Giles *et al.* (1960) ont élaboré une classification schématique des représentations graphiques des isothermes d'adsorption.

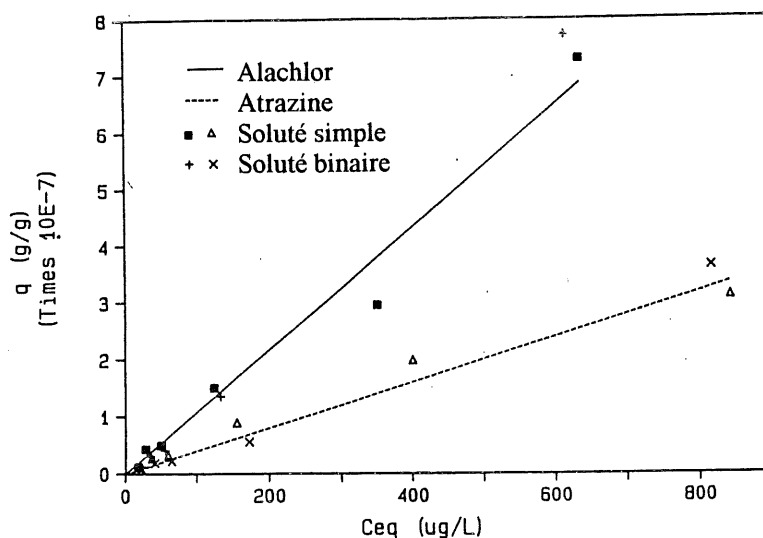


Figure 4.1 Isothermes linéaires d'adsorption (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.59)

Dans le cas où plusieurs contaminants se retrouvent en solution, Weber *et al.* (1991) ont démontré qu'une compétition pour le sorbant peut survenir. Cette compétition pourrait s'expliquer par une différence d'énergie d'adsorption des différents sites du sol ou à cause du nombre limité de sites. La théorie de l'adsorption idéale d'un soluté (IASI) a été élaborée par Weber *et al.* (1991) afin d'évaluer l'adsorption à l'équilibre d'une solution de plusieurs contaminants dans les eaux souterraines.

Les différents paramètres de l'adsorption à l'équilibre peuvent être déterminés expérimentalement en laboratoire par l'étude de colonne de sol (Gamerding *et al.*, 1994) et par le mode «batch», ou sur le terrain par l'emploi d'un traceur. Le mode «batch» utilise une série de réacteurs contenant une quantité de sol identique auquel des concentrations connues de contaminants sont ajoutées. Les réacteurs sont agités jusqu'à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption (Mackay et Powers, 1987). Par cette méthode, Suen-Zone *et al.* (1996) ont pu démontrer que l'adsorption du cadmium (Cd^{2+}) sur des sols du New Jersey suit les équations de Langmuir et augmente avec un accroissement du pH sur l'intervalle de pH de 3 à 10. Les différents échantillons de sol présentaient un contenu en argile moyen avoisinant 20% et un contenu moyen en matière organique de l'ordre de 2,5 %. De plus, à pH constant et concentration du métal constante, le niveau d'adsorption augmentait avec le

contenu en matière organique.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'évaluer plusieurs paramètres (concentration chimique, pH, bruit de fond des ions dans le sol, etc.) (Knox *et al.*, 1993). Cependant, l'utilisation de colonnes de sol permet une évaluation plus représentative du sol naturel en ce qui a trait à l'écoulement naturel des eaux souterraines, le ratio liquide-solide au sein de la colonne, le potentiel de surface, etc. (Knox *et al.*, 1993). Cette méthode est par contre plus exigeante en terme de travail. La détermination sur le terrain des paramètres de transport des contaminants à l'aide de traceurs peut s'effectuer à l'aide du gradient naturel ou par gradients induits (Mackay *et al.*, 1987).

Étant donné la charge considérable de travail que représente la détermination des paramètres de l'adsorption à l'équilibre, plusieurs auteurs ont élaboré des facteurs de corrélation impliquant la fraction organique du sol (f_{oc}), le coefficient de partition (K_p) et le paramètre K_{oc} , indépendant du type de sol et fonction uniquement du contaminant en cause. Knox *et al.* (1993, p. 71-75) présentent une revue des différentes corrélations établies.

4.1.3 La désorption à l'équilibre

L'adsorption des pesticides à la matière organique du sol est réversible. En effet, lorsque la concentration du contaminant en solution au sein des espaces lacunaires diminue, au fur et à mesure que le front de contamination se déplace parallèlement à l'écoulement souterrain, la désorption du contaminant de la phase solide à la phase liquide se produit; le contaminant se déplace en direction du niveau énergétique le plus faible (Knox *et al.*, 1993). Cependant, Yin *et al.* (1997) ont observé que le taux de désorption de l'ion Hg^{2+} diminue avec l'augmentation de la fraction organique du sol, pour atteindre un certain niveau d'irréversibilité.

Plusieurs chercheurs ont observé une asymétrie (hystérèse) des courbes de désorption en relation avec les courbes d'adsorption (Swanson et Dutt, 1973; Miller et Chang, 1989). Swanson et Dutt (1973) ont établi que les paramètres de désorption peuvent être décrits par la relation de Freundlich.

L'hystérèse de désorption peut être évaluée en laboratoire, par la méthode «batch», parallèlement à l'étude des isothermes de désorption. Après atteinte de l'équilibre d'adsorption-désorption en réacteurs, le surnageant du réacteur est éliminé et remplacé par de l'eau distillée. Les réacteurs sont agités jusqu'à l'atteinte de l'équilibre de désorption. Les données recueillies sont ensuite portées en graphique, comme le démontre la figure 4.2. Elle présente un exemple de trois isothermes de désorption comparés à un isotherme d'adsorption.

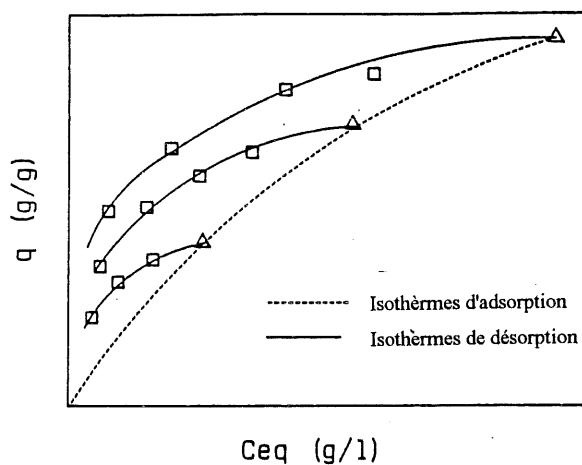


Figure 4.2 Isothermes d'hystérèse de désorption (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.76)

4.1.4 L'adsorption et la désorption sans équilibre

Dans le but d'évaluer les réactions d'adsorption ne présentant pas d'équilibre et observées expérimentalement, il fut nécessaire d'adopter le concept de phases successives pour décrire certains processus d'adsorption. Tout comme pour le cas d'une réaction enzymatique, ce concept favorise la présence d'une ou plusieurs étapes limitantes régissant la vitesse d'adsorption (Benefield *et al.*, 1982). La première étape consiste en la diffusion du sorbé de la phase liquide vers la surface du sol (transfert à travers la pellicule). À la seconde étape, le sorbé doit diffuser à travers les pores de la matrice pour atteindre les sites d'adsorption (diffusion interne ou intraparticulaire). Enfin, l'adsorption entre le sorbé et le sorbant se produit. Cette conception de l'adsorption sans atteinte de l'équilibre est présentée à la figure 4.3.

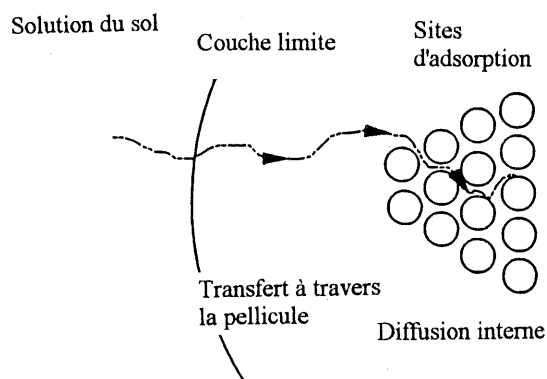


Figure 4.3 Concept des phases successives (tirée de Knox *et al.*, 1993, p. 77)

Les étapes limitantes de transfert à travers la pellicule et de transfert interne sont classées comme paramètres physiques de l'absence d'équilibre, tandis que l'adsorption est un paramètre chimique (Knox *et al.*, 1993). Plusieurs modèles mathématiques visant à évaluer les paramètres chimiques de l'adsorption-désorption sans équilibre ont été élaborés. Pour de plus amples explications, le lecteur est référé à Davidson et McDougal (1973), Cameron et Klute (1977) et Rao et Davidson (1979). Il en va de même pour les paramètres physiques où le lecteur est invité à consulter Davidson et McDougal (1973), van Genuthen et Wierenga (1976), Roberts *et al.* (1987), Crittenden *et al.* (1986) et Nkedi-Zizza *et al.* (1989).

Brusseau et Rao (1989) ont effectué une revue de la littérature pour un large éventail de composés chimiques et de sols et ont conclu que l'absence d'équilibre dans l'adsorption-désorption découle de la diffusion à travers la matière organique du sol.

4.2 Cosolvation

La cosolvation, tout comme l'ionisation, est l'un des phénomènes particuliers de l'adsorption basés sur la solvation. Toutefois, la cosolvation favorise la présence d'un contaminant à l'intérieur du solvant au détriment du phénomène d'adsorption en augmentant la solubilité des contaminants (Knox *et al.*, 1993).

La cosolvation repose sur la présence de plusieurs solvants miscibles mutuellement au sein de la

phase liquide mobile, comme les eaux souterraines et différents solvants organiques. Par exemple, si l'on considère un site d'enfouissement de déchets organiques dangereux, le lixiviat organique produit par les déchets enfouis peut atteindre la nappe d'eau souterraine. La présence potentielle d'un cosolvant organique au sein de la nappe d'eau favorise la dissolution et le transport de contaminants organiques hydrophobes solubles au sein du cosolvant organique.

Rao *et al.* (1985) ont développé un modèle théorique visant à évaluer l'importance de la cosolvation, entre l'eau et les solvants organiques polaires, sur l'adsorption et la migration des contaminants organiques. Le modèle repose sur l'hypothèse que l'adsorption est le résultat d'interactions hydrophes (ou solvophobes). Rao *et al.* (1985) proposèrent les équations suivantes pour expliquer l'écart du coefficient de partition de l'eau (K_p^w) due à la présence de plusieurs solvants (K_p^m).

$$\ln (K_p^m / K_p^w) = -\alpha \sigma^c f^c \quad (4.4)$$

où $\sigma^c = \Delta \gamma^c \text{HSA} / (kT)$

et K_p^m = coefficient de partition de la solution de solvants

α = constante empirique

f^c = fraction du cosolvant

$\Delta \gamma^c$ = différence d'énergie libre à l'interface (ergs / Å²) entre l'interface aqueuse et l'interface du cosolvant organique respectivement

HSA = surface hydrocarbonée (Å²)

k = constante de Boltzman (ergs / °K) et T = température, °K.

De la première équation, on note que le ratio $K_p^m : K_p^w$ décroît exponentiellement lors de l'augmentation de la fraction du cosolvant. De plus, la seconde équation montre que la valeur de σ^c , à une concentration donnée, est fonction uniquement des propriétés du soluté et du solvant, sans égard pour le sorbant. Le modèle théorique peut répondre à plusieurs cosolvants (Knox *et al.*, 1993).

4.3 Ionisation

Certains composés peuvent gagner ou perdre un proton selon le pH de la solution et passer d'un composé neutre à une forme ionique. Pour les composés organiques, l'ionisation permet d'accroître significativement la solubilité du composé dans l'eau souterraine (solvant polaire). Ainsi, parallèlement à l'augmentation de la solubilité, l'adsorption décroît.

La perte de protons entraîne la production de composés anioniques. Pour les composés organiques de charge négative, l'adsorption aux minéraux argileux est limitée. Conséquemment, une diminution de l'adsorption au profit de la dissolution dans l'eau souterraine se produit. Par contre, le gain d'un proton par un contaminant produira un cation. Celui-ci peut s'associer à la matrice du sol de façon plus intense selon la capacité d'échange cationique des minéraux argileux (adsorption par échange d'ions). En somme, l'impact du phénomène d'ionisation des contaminants sur l'adsorption dépend de l'adsorption relative de la forme neutre ou ionisée d'un composé (Knox *et al.*, 1993).

L'ionisation d'un composé organique selon le pH peut être illustrée par le cas du 2,4,5-trichlorophénol. Considérant le pH de la solution, le 2,4,5-trichlorophénol peut perdre un proton et s'ioniser pour former l'anion 2,4,5-trichlorophénolate. La perte de protons par le 2,4,5-trichlorophénol est d'autant plus importante que le pH augmente. La valeur du K_{oc} (coefficient d'adsorption du sol) pour le composé neutre est 2330 alors qu'il est près de zéro (0) pour l'anion. Cette valeur permet de confirmer l'augmentation de la solubilité de l'anion (Johnson *et al.*, 1989). La figure 4.4 permet de visualiser la modification de la valeur de K_{oc} selon le pH de la solution.

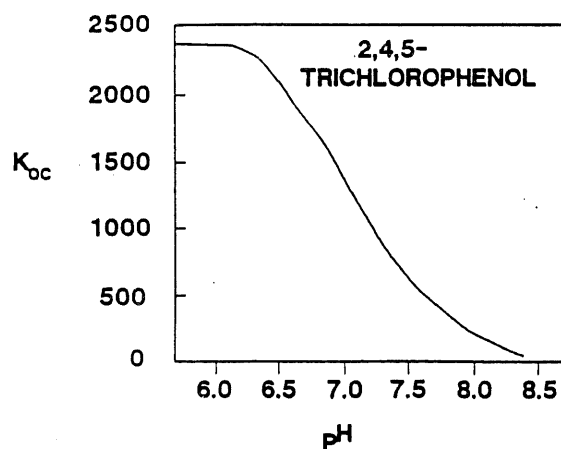


Figure 4.4 K_{oc} vs pH pour le 2,4,5-trichlorophénol (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.90)

4.4 Échange d'ions

La réaction d'échange d'ions est un phénomène particulier de l'adsorption. Dans le sol, la portion argileuse est la portion la plus fréquemment impliquée dans les échanges ioniques à cause de sa charge résiduelle en surface. En effet, l'échange ionique se produit lorsque les charges à la surface des particules peuvent être neutralisées avec plus d'efficacité par les ions en solution que par les ions déjà adsorbés. Par exemple, dans une solution à faible concentration électrolytique, si l'ion sodium (monovalent) se trouve accumulé à la surface des particules et que la solution du sol permet le transfert de l'ion calcium (divalent) à l'intérieur de la pellicule, l'ion sodium sera désorbé et remplacé par l'ion calcium. L'échange ionique se produit, car les charges de surface sont neutralisées plus efficacement par un cation divalent. Cependant, une solution constituée d'une forte concentration d'ions monovalents (fortement électrolytiques) peut entraîner, par l'effet de masse, la désorption d'un ion divalent (Knox *et al.*, 1993).

La sélectivité ionique des surfaces favorisant l'échange ionique est la suivante (Mitchell, 1976) : $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}^{4+}$. Cette séquence, comme vu précédemment, peut être modifiée par l'effet de masse. Les cations les plus fréquemment identifiés comme participants à l'échange ionique sont les composés ou éléments inorganiques. Toutefois, les cations organiques sont également susceptibles d'effectuer l'échange ionique lorsqu'ils ont été ionisés.

Le phénomène de l'échange ionique repose sur deux facteurs importants, soit le niveau d'intensité d'adsorption des ions susceptibles d'être échangés par la matrice et le taux d'échange ionique. Le niveau d'adsorption de la surface d'une particule de sol dépend de la superficie de la matrice présentant des sites susceptibles à l'échange. Comme discuté auparavant, le paramètre permettant d'évaluer l'intensité d'échange d'une surface est la capacité d'échange cationique de la matrice. Plus la capacité d'échange cationique est grande, plus l'échange ionique à la surface des minéraux est élevée. Le taux d'échange repose sur la localisation des sites d'interaction ionique, et par extension l'arrangement des feuillets formant une particule de sol. Ainsi, plus un cation doit pénétrer profondément à l'intérieur de la particule, plus les échanges sont lents. Par exemple, les échanges se produisent plus rapidement à la surface des minéraux kaolinite (feuille 1:1) qu'à celle des minéraux illite (feuille 2:1) et plus rapidement qu'à la surface des minéraux montmorillonite.

4.5 Oxydoréduction

Les processus d'oxydoréduction sont souvent lents; par conséquent, l'équilibre n'est souvent pas atteint. Le tableau 4.1 donne les constantes d'équilibre de plusieurs couples redox (demi-réactions) importantes pour établir la constante d'équilibre des réactions (complètes) d'oxydoréduction jouant un rôle significatif dans les eaux naturelles. Il est alors possible de déterminer quelles réactions sont thermodynamiquement possibles ($\Delta G < 0$) et la composition de la solution du sol à l'équilibre (Sigg *et al.*, 1992).

Le potentiel redox (p_e), paramètre d'intensité pour un équilibre d'oxydoréduction, définit la possibilité de réalisation d'une réaction d'oxydoréduction. Il est défini mathématiquement comme le logarithme négatif de la concentration en électrons de la solution (équation 4.5), soit l'activité électronique de la solution.

$$p_e = -\log \{e^-\} \quad (4.5)$$

Un faible p_e indique une forte activité des électrons et des conditions réductives, alors qu'un p_e élevé signifie une faible activité électronique et des conditions oxydantes (Knox *et al.*, 1993).

L'environnement souterrain peut être divisé en régions redox, sous un pH de 7,0, telles que $p_e > 7$, région oxique; $2 < p_e < 7$, région suboxique; $p_e < 2$, région anoxique. La figure 4.5 montre une représentation graphique du pH en fonction du p_e , permettant de visualiser les différentes régions redox principalement rencontrées dans les sols (portion ombragée). La portion délimitée par la ligne pointillée désigne la région où les microorganismes du sol se développent naturellement (Knox *et al.*, 1993). Cela est important puisque plusieurs réactions redox sont catalysées par des microorganismes, principalement des bactéries (Sposito, 1989)

Dans un sol, en condition fermée, certains composés chimiques peuvent être réduits selon la séquence présentée au tableau 4.2. Alors que le p_e descend sous la barre du 11, l'activité électronique est suffisante pour la réduction de O_2 (g) en H_2O (l). Sous un p_e inférieur à 5, l'oxygène gazeux n'est plus stable dans le sol. À un p_e se situant entre les valeurs 5 et 11, l'oxygène est plutôt consommé par les microorganismes aérobies. Parallèlement à la diminution

TABLEAU 4.1

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DES DEMI-RÉACTIONS REDOX

Réaction		log K	pe _{pH=7} ^a
(1)	$\frac{1}{4} \text{O}_{2(g)} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 20.75	+ 13.75
(2)	$\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+ + e = \frac{1}{10} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	+ 21.05	+ 12.65
(3)	$\frac{1}{2} \text{MnO}_{2(s)} + \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{MnCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$	—	+ 3.9 ^b
(4)	$\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 14.15	+ 7.15
(5)	$\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e = \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	+ 14.90	+ 6.15
(6)	$\frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e = \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	+ 15.14	+ 5.82
(7)	$\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 9.88	+ 2.88
(8)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{4} \text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+ 6.94	- 0.06
(9)	$\text{FeOOH}_{(s)} + \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}^+ + e = \text{FeCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	—	- 0.8 ^b
(10)	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	+ 3.99	- 3.01
(11)	$\frac{1}{6} \text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e = \frac{1}{6} \text{S}_{(s)} + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	+ 6.03	- 3.30
(12)	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e = \frac{1}{8} \text{H}_2\text{S}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 5.25	- 3.50
(13)	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8} \text{H}^+ + e = \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 4.25	- 3.75
(14)	$\frac{1}{2} \text{S}_{(s)} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}_{(g)}$	+ 2.89	- 4.11
(15)	$\frac{1}{8} \text{CO}_{2(g)} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{8} \text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+ 2.87	- 4.13
(16)	$\frac{1}{6} \text{N}_{2(g)} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e = \frac{1}{3} \text{NH}_4^+$	+ 4.68	- 4.68
(17)	$\frac{1}{2} (\text{NADP}^+) + \frac{1}{2} \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} (\text{NADPH})^c$	- 2.0	- 5.5
(18)	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$	0.0	- 7.00
(19)	Ferredoxine oxydée + e = Ferredoxine réduite	- 7.1	- 7.1
(20)	$\frac{1}{4} \text{CO}_{2(g)} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{24} (\text{glucose}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	- 0.20	- 7.20
(21)	$\frac{1}{2} \text{HCOO}^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 2.82	- 7.68
(22)	$\frac{1}{4} \text{CO}_{2(g)} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	- 1.20	- 8.20
(23)	$\frac{1}{2} \text{CO}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{HCOO}^-$	- 4.83	- 8.33

^a La valeur de pe_{pH=7}⁰ correspond à l'activité des électrons lorsque l'activité des réducteurs et oxydants est égale à 1, à pH = 7.0 (25° C). Dans ce cas, avec un nombre d'électrons mis en jeu toujours égal à 1 et n_H le nombre de protons, pe_{pH=7}⁰ = pe⁰ - n_H · pH = log K - 7 · n_H.

^b Ces valeurs s'appliquent à la condition que [HCO₃⁻] = 10⁻³ M.

^c NADP = Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate.

Tiré de Sigg *et al.* (1992, p.241)

du potentiel redox, la réduction des composés se déroule selon la séquence suivante : N, Mn, Fe et S. En général, les microorganismes aérobies ne peuvent survivre sous un pe inférieur à 5; les bactéries dénitrifiantes se développent entre 0 et 10; et les bactéries réductrices de composés sulfurés «travaillent» difficilement à un pe supérieur à 2. Le tableau 4.2 montre que l'ion hydrogène est souvent utilisé lors de la réduction de composé entraînant une hausse du pH (Knox *et al.*, 1993).

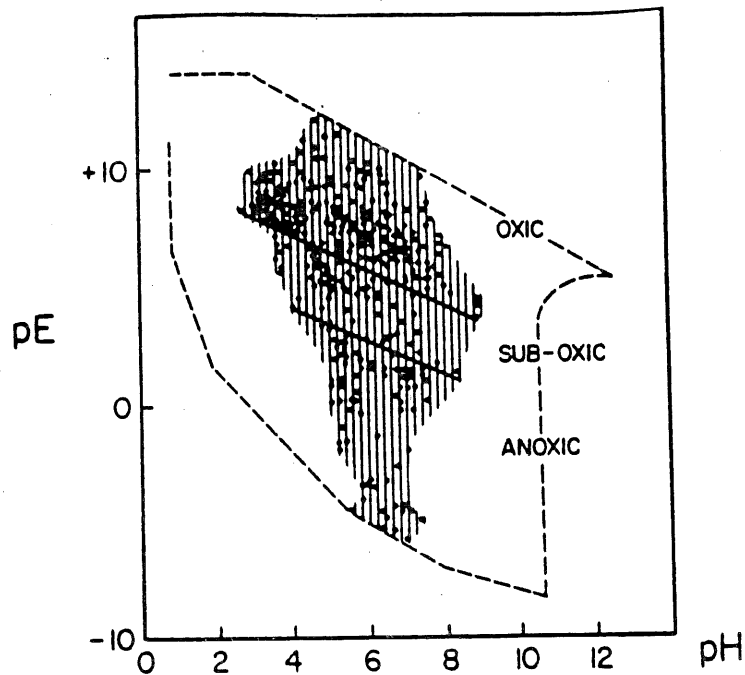


Figure 4.5 pE versus pH indiquant certaines régions du sol (tirée de Knox *et al.*, 1993, p103)

Les éléments du sol les plus souvent impliqués dans les réactions redox sont C, N, O, S, Mn et Fe. De plus, les éléments As, Se, Cr, Hg et Pb présents dans les sols à cause d'événements de contamination, sont également susceptibles d'être impliqués dans les réactions redox (Johnson *et al.*, 1989).

La stabilité d'un système d'oxydoréduction vis-à-vis une variation de pe peut être définie par le pouvoir tampon d'oxydoréduction, S, selon l'équation suivante:

$$S = \frac{dC_R}{dpe} \quad (4.6)$$

où C_R est la concentration d'un réducteur ajouté.

Dans les sols, la matière organique joue le rôle de tampon à la fois pour le pe et le pH, puisqu'elle représente un réservoir de protons et d'électrons. Pour de fortes valeurs de pe, la matière organique est minéralisée. Dans ces conditions, l'alcalinité et la concentration des substances nutritives NO_3^- , SO_4^{2-} et HPO_4^{2-} augmentent alors que le fer et le manganèse sont immobilisés.

TABLEAU 4.2 SÉQUENCES DES RÉACTIONS REDOX EN CIRCUIT FERMÉ

Demi-Réaction de réduction	Intervalle de pE
$1/4 \text{ O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	5.0–11.0
$1/2 \text{ NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/2 \text{ NO}_2^-(\text{aq}) + 1/2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	3.4–8.5
$1/2 \text{ NO}_3^-(\text{aq}) + 6/5 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/10 \text{ N}_2(\text{g}) + 3/5 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	
$1/8 \text{ NO}_3^-(\text{aq}) + 5/4 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/8 \text{ NH}_4^+(\text{aq}) + 3/8 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	
$1/2 \text{ MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/2 \text{ Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	3.4–6.8
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1.7–5.0
$\text{FeOOH}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	
$1/8 \text{ SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 9/8 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/8 \text{ HS}^-(\text{aq}) + 1/2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	–2.5–0.0
$1/4 \text{ SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 5/4 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/8 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 5/8 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	
$1/8 \text{ SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 5/4 \text{ H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq}) = 1/8 \text{ H}_2\text{S}(\text{aq}) + 1/2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	

Traduit de Knox *et al.* (1993, p. 105)

Aux faibles valeurs de pE correspondent de plus fortes concentrations en cations des substances nutritives NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Ces cations entrent alors en concurrence avec K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} pour les réactions d'échanges d'ions dans les minéraux du sol (Sigg *et al.*, 1992).

Un exemple de réactions redox se déroulant dans le sol et découlant du déplacement d'un panache de contamination dans les eaux souterraines peut être le déversement accidentel d'hydrocarbures dans une zone saturée aérobie. L'hypothèse d'un système fermé doit cependant être posée. Initialement, l'oxygène sera réduit, agissant comme accepteur d'électrons lors de l'oxydation du contaminant organique. La concentration en oxygène diminuant, un second accepteur d'électrons doit prendre le relais. Les composés NO_3^- , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et SO_4^{2-} , en ordre de préférence, peuvent alors agir comme accepteurs d'électrons. Parallèlement à la réduction subséquente des

différents accepteurs d'électrons, le potentiel redox diminue. La figure 4.6 présente un tel scénario d'après Bouwer et McCarty (1984).

Elle montre la diminution de concentration du contaminant organique due à l'oxydation bactérienne ainsi que l'impact des réactions de réduction sur les différents accepteurs d'électrons. Par exemple, l'oxygène est présent au départ puis disparaît. En somme, la figure 4.6 permet de visualiser le cheminement de l'oxydation de composés organiques (benzène chloré, styrène, éthylbenzène et naphthaline) à travers les différents systèmes de dégradation des microorganismes et les différentes régions redox.

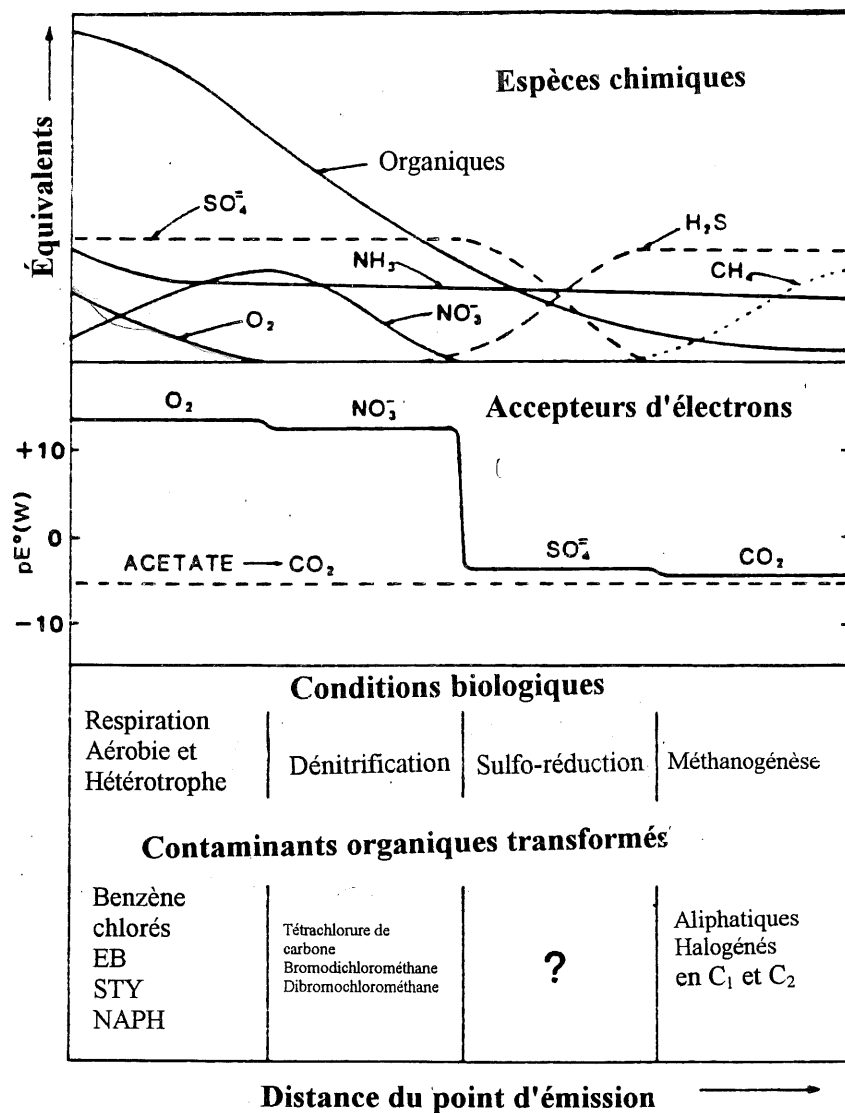


Figure 4.6 Réactions redox dans les sols (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.108).

4.6 Formation de molécules complexes

La formation de molécules complexes se produit lorsqu'un cation métallique interagit avec un anion ou un groupe fonctionnel anionique du sol, tel que OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} , CN^- , jouant le rôle d'un ligand inorganique. Les principaux cations impliqués sont les métaux de transition et les métaux alcalins provenant du sol.

Dans le cas d'un ligand organique, la formation de molécules complexes implique l'interaction entre un cation métallique et au moins deux groupes fonctionnels organiques ou inorganiques du ligand au sein d'une liaison covalente coordonnée (Yong *et al.*, 1992). Le terme coordonné signifie que les électrons impliqués dans les liaisons covalentes ne sont fournis que par le ligand.

La molécule issue d'un ligand pouvant former plusieurs liens (multidenté) est plus stable qu'un ligand ne permettant la formation que d'un seul lien (monodenté). La formation de molécules complexes par liaison coordonnée impliquant un ligand multidenté se nomme la chélation, et le complexe formé, le chélat (Yong *et al.*, 1992).

4.7 Hydrolyse

La réaction de différents composés chimiques avec l'eau se nomme l'hydrolyse. L'hydrolyse des contaminants organiques et de l'eau produit généralement des alcools et des alcènes (Johnson *et al.*, 1989). Certains groupes fonctionnels tels que les amides, les carbamates, les époxydes, les esters aromatiques et aliphatiques, les alkyl et les aryl halogénés, les nitriles et les esters phosphorés sont très susceptibles à la réaction d'hydrolyse (Knox *et al.*, 1993).

Les réactions d'hydrolyse peuvent être catalysées par des microorganismes ou sous contrôle abiotique. L'hydrolyse biotique et abiotique contribue conjointement à la dégradation des composés dissous dans la solution du sol (Wolfe *et al.*, 1989). Dans le cas de l'hydrolyse biodépendante, la biomasse et la concentration enzymatique influencent directement le niveau d'activité hydrolytique. En condition abiotique, le pH, la température, la quantité de matière dissoute et la concentration en ions métalliques dissous peuvent influencer le niveau d'hydrolyse.

L'effet du pH peut entraîner des modifications des comportements acido-basiques de la solution et

des composés ainsi que des changements dans la spéciation des composés. Par exemple, le taux d'hydrolyse catalysé par un milieu acide augmentera avec la diminution du pH et inversement pour l'hydrolyse basique. Les équations d'Arrhenius sont souvent utilisées pour régler le taux d'hydrolyse en fonction de la température de la solution, puisque celle-ci peut influencer significativement le taux de réaction (Benefield *et al.*, 1982). En effet, pour une augmentation de 10°C de la solution, le taux d'hydrolyse peut changer jusqu'à un facteur de 2,5 (Wolfe *et al.*, 1989). Enfin, certains ions métalliques comme le calcium, le cuivre, le magnésium, le fer, le cobalt et le nickel, en concentration élevée, catalysent l'hydrolyse de certains composés chimiques (Knox, 1993). Cependant, à des concentrations avoisinant les concentrations naturellement rencontrées dans les eaux souterraines, les recherches semblent conclure que l'action des ions métalliques sur le taux d'hydrolyse est peu significative (Wolfe *et al.*, 1989).

Le type de sol, le potentiel d'adsorption et le contenu en eau du sol influencent le taux d'hydrolyse. La proportion sable-silt-argile modifie le taux d'hydrolyse des composés organiques. Plus la fraction argileuse est importante, plus la surface spécifique est grande, et plus la capacité d'échange cationique est élevée, plus le taux d'hydrolyse est favorisé (Knox *et al.*, 1993). Il a été suggéré que les cations associés avec les minéraux argileux catalysent l'hydrolyse des composés organiques (Wolfe *et al.*, 1989).

En somme, le contenu en eau des sols sert de milieu réactionnel pour l'hydrolyse biotique et abiotique. Ainsi, l'accroissement du contenu en eau du sol entraîne inévitablement l'augmentation du taux d'hydrolyse (Wolfe *et al.*, 1989).

4.8 Interactions avec les composés organiques

Les composés organiques lipophiles, tels les hydrocarbures, sont hydrophobes. Ils sont solubles dans un solvant non polaire mais difficilement solubles dans l'eau. De telles substances ont tendance à se concentrer dans un environnement non polaire et non aqueux, par exemple sur une surface ou une particule organique. De nombreuses substances organiques comme les savons, les détergents, les acides gras, les acides humiques et fulviques possèdent à la fois des caractères hydrophobes et hydrophiles : ce sont des substances amphiphiles. L'absorption des composés hydrophobes par les substances en suspension, les sédiments, la biomasse ou les sols est fonction

de la lipophilicité de ces substances et du contenu en carbone organique des matières solides absorbantes. Le coefficient d'absorption ou de partition, K_p , peut souvent être exprimé en fonction du coefficient de distribution octanol-eau, K_{ow} , et de la teneur en carbone organique de la phase solide (fraction du poids), f_{oc} :

$$K_p = b f_{oc} (K_{ow})^a \quad (4.7)$$

où a et b sont des constantes. En d'autres termes, la matière organique de la matière solide (poreuse) se comporte de la même manière que l'octanol, et les substances organiques sont «absorbées» dans cette matière organique. La distribution de certains composés organiques non polaires entre la matière solide et l'eau est représentée dans la figure 4.7.

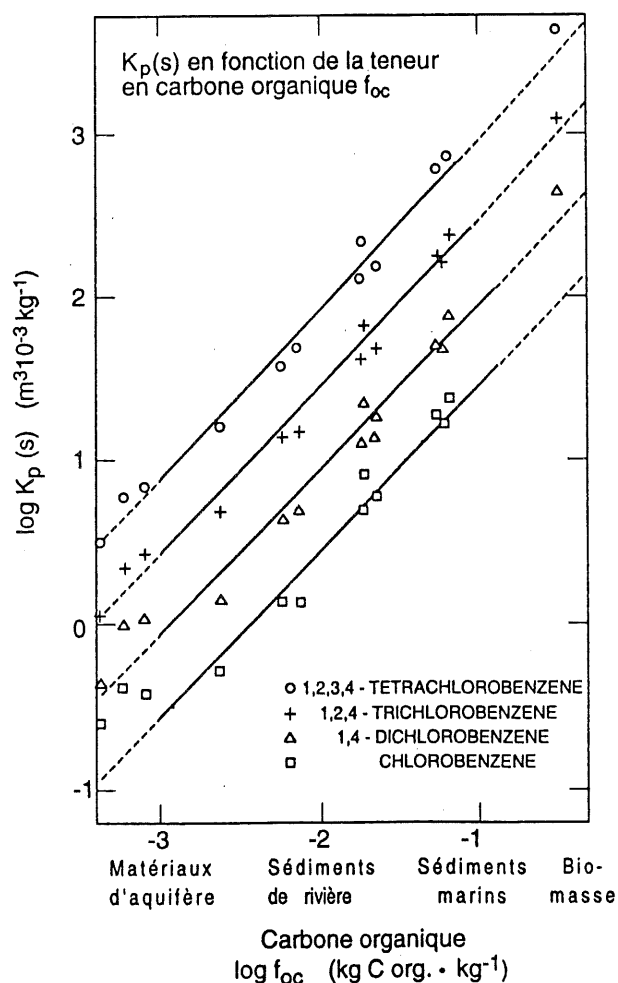


Figure 4.7 Distribution des composés organiques non polaires entre la matière solide et les eaux souterraines (tirée de Sigg *et al.*, 1992, p.305)

4.8.1 Hydrocarbures

Dans le cas des composés organiques polaires (présence des groupements C=O ou C=N), la sorption aux particules du sol peut se faire par échange d'ions, protonation, liaison hydrogène ou par interaction ion-dipôle. Les hydrocarbures pétroliers non polaires, qui sont les plus fréquents, ne permettent qu'une faible interaction avec les surfaces des particules argileuses (interaction de Van der Waals) et de ce fait, un faible taux d'adsorption. De nombreuses études montrent que la sorption des hydrocarbures sur les particules du sol diminue lorsque la teneur en eau augmente et qu'elle reste inférieure à 2 %. Au-delà de cette teneur en eau, il n'y a plus de progression dans la sorption (English et Loehr, 1991). L'eau forme une couche autour des particules du sol et empêche les hydrocarbures de s'approprier les sites d'adsorptivité. Une compétition entre l'eau et les hydrocarbures prend place au détriment de ces derniers (English et Loehr, 1991).

La formation de micelles colloïdales à partir de l'agrégation de composés amphiphiles (hydrocarbure moléculaire ou ionique) permet d'augmenter la solubilité apparente des hydrocarbures dans les eaux souterraines en créant des régions non polaires, au sein des eaux souterraines, à l'intérieur desquelles les composés organiques peuvent se dissoudre (Yong *et al.*, 1992). Yong et Rao (1991) indiquèrent que l'adsorption des hydrocarbures à la surface des particules argileuses ne se déroule que lorsque le niveau de solubilité est dépassé et que les hydrocarbures sont présents sous forme de micelles. Les forces de Van der Waals impliquées dans l'adsorption des micelles sont additives (Yong *et al.*, 1992).

4.8.2 Polymères

Les polymères organiques sont des macromolécules constituées d'unités chimiques simples répétées à plusieurs reprises. Le polymère peut être linéaire, branché, ou les deux à la fois, formant un réseau tridimensionnel complexe. La longueur d'un polymère est représentative du nombre de répétitions de l'unité chimique de base, appelé degré de polymérisation (Yong *et al.*, 1992).

Selon Tengh (1982), l'adsorption des polymères neutres tels que le polyvinyle alcool repose sur la liaison hydrogène entre le groupe fonctionnel alcool du polymère et les atomes d'oxygène de la surface argileuse. Elle est influencée par la valence des cations effectuant les échanges ioniques et

la concentration électrolytique de la solution. Dans le cas des polymères chargés positivement (ex. polysulfone), l'adsorption aux particules argileuses se produit par liaisons électrostatiques. L'adsorption des polymères de charges négatives se déroule sous conditions acide et concentration électrolytique élevée au sein du réseau de pores du sol. Les charges négatives des polymères sont alors neutralisées par les ions hydrogènes et les électrolytes. Un pont hydrogène peut alors se produire entre les polymères et les sites négatifs présents à la surface des particules argileuses, suite au déplacement des cations stabilisant ces charges.

L'adsorption de polymères organiques à la surface des particules argileuses diminue le caractère hydrophile de la surface. Celui-ci devient organophile au fur et à mesure que les cations inorganiques sont remplacés par les polymères organiques. Ainsi, la capacité d'adsorption des particules de sol pour les hydrocarbures pétroliers augmente. L'adsorption dépend alors des forces de Van der Waals et de liaisons hydrogènes (Yong *et al.*, 1992).

5 LES INTERACTIONS DES PARTICULES SOLIDES AVEC LES MICROORGANISMES

Lors de leur déplacement dans le sol, une dégradation naturelle des contaminants par les microorganismes du sol peut se produire. Les contaminants sont donc soumis à des phénomènes biotiques qui permettent de limiter leur dispersion. Toutefois, il est possible de favoriser la dégradation des contaminants. Le traitement biologique des sols contaminés implique également la transformation de composés chimiques toxiques, transportés par la solution du sol et en interaction avec les particules du sol, en composés non toxiques, par l'action enzymatique des microorganismes du sol. Le présent chapitre permet de mieux cerner les microorganismes du sol ainsi que les processus métaboliques impliqués dans la biodégradation des contaminants.

5.1 Propriétés des microorganismes

La respiration cellulaire implique l'oxydation d'un premier composé et la réduction d'un second lors des réactions d'oxydoréductions catalysées par des microorganismes. Les microorganismes du sol peuvent être divisés en quatre (4) catégories selon leur besoin respiratoire (accepteur final d'électrons) (Pelczar *et al.*, 1986).

- Les bactéries aérobies ont besoin de l'oxygène comme accepteur d'électrons pour la croissance cellulaire et les réactions métaboliques. Elles utilisent la respiration aérobie pour se développer. On retrouve dans cette catégorie les bactéries *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Hyphomicrobium*, *Flavobacterium*, etc. (Kerr, 1994).
- Les bactéries anaérobies utilisent un accepteur d'électrons autre que l'oxygène, celui-ci pouvant être toxique pour plusieurs microorganismes anaérobies (anaérobie stricte). La respiration est alors anaérobie ou anoxique. On retrouve les microorganismes *Méthanosarcina*, *Désulfomonile* et *Acétobatérium* au sein de ce groupe (Kerr, 1994). Cependant, certaines bactéries anaérobies peuvent tolérer de faibles concentrations en oxygène (bactéries anaérobies tolérantes). Certains microorganismes de l'espèce des *Pseudomonas sp.* se retrouvent dans cette catégorie.
- Les bactéries anaérobies facultatives ne requièrent pas obligatoirement de l'oxygène pour se développer. Elles peuvent toutefois, lorsqu'il est présent, l'utiliser comme source

d'énergie. On retrouve dans cette catégorie le microorganisme *Désulfuromonas palmitatis* (Coates *et al.*, 1996).

- Enfin, les microaérophiles ont besoin de faibles concentrations en oxygène pour se développer, mais ne peuvent tolérer la concentration en oxygène de l'atmosphère (Pélczar *et al.*, 1988 et Knox *et al.*, 1993).

Les microorganismes du sol présentent des systèmes enzymatiques particuliers (voir chapitre 6) permettant la biodégradation des composés naturels présents dans la biosphère. Cependant, les sols contaminés contiennent principalement des composés anthropiques difficiles à dégrader. Face à ces produits, les systèmes enzymatiques nécessitent une période d'adaptation préalablement à l'amorce de la dégradation. La période d'acclimatation complète, quoique variable selon les microorganismes, favorise un haut taux de biodégradation des différents contaminants chimiques, suivant l'exposition de la biomasse aux contaminants.

5.1.1 Propriétés de la membrane cellulaire

La membrane cellulaire bactérienne peut se diviser en deux catégories selon le résultat (positif ou négatif) à un test de coloration, développé à la fin du dix-neuvième siècle par Hans Christian Gram. Les bactéries soumises à un colorant violet et dont la coloration persiste après lavage sont définies comme étant gram-positives. À l'opposé, les bactéries décolorées par les étapes de lavage sont gram-négatives (Kleinsmith et Kish, 1988). Les membranes formant la couche externe d'une cellule bactérienne sont composées, de l'intérieur vers l'extérieur de la cellule, d'une membrane plasmique, d'un espace périplasmique et d'une paroi cellulaire rigide.

La paroi cellulaire des bactéries gram-positives est une structure de 30 à 100 nm d'épaisseur, localisée directement à l'extérieur de la membrane plasmique. Elle est formée principalement d'un complexe polysaccharide-peptide appelé peptidoglycan. La portion polysaccharide du complexe est composée de résidus de N-acétylglucosamine et d'acide N-acétylmuramique en alternance, liés par un peptide (lien peptidique). Ces peptides ne peuvent être formés uniquement que de quelques acides aminés (D- et L-alanine, acide D-glutamique, L-lysine, L-sérine, glycine et acide diaminopimélique) (Kleinsmith et Kish, 1988). Certaines autres molécules peuvent s'interposer et remplacer les composantes du peptidoglycan. Parmi ces composés se trouvent des polypeptides,

des polysaccharides et l'acide techoïque. L'acide techoïque est lié de façon covalente au squelette de peptidoglycan et régularise l'activité de certains enzymes et la liaison de cations.

La paroi cellulaire des bactéries gram-négatives possède une épaisseur de 3 à 8 nm. Elle présente une structure extérieure à la couche de peptidoglycan. Cette membrane externe est formée d'une double couche lipidique associée avec des protéines. Sa composition, quoique semblable à celle de la membrane plasmique, est différente de cette dernière. Contrairement à la membrane plasmique, la paroi externe est composée de lipopolysaccharides amphiphiles. De plus, elle comporte plusieurs composés protéinés dont la fonction est de faciliter le mouvement des composés hydrophiles à travers la membrane. Ils jouent ainsi le rôle de pores au sein de la membrane externe (Kleinsmith et Kish, 1988).

La membrane cellulaire des bactéries gram-positives et gram-négatives joue un rôle de protection pour la cellule en régissant les échanges entre l'intérieur et l'extérieur et contrôlant les phénomènes osmotiques (Kleinsmith et Kish, 1988). Elle permet l'entrée de nutriments et l'excrétion d'enzymes extracellulaires utilisés dans la transformation de composés organiques.

La membrane plasmique est impliquée dans trois phénomènes majeurs : en plus de réguler les échanges entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, elle contrôle les communications entre les cellules et l'adhésion cellulaire et constitue le siège de nombreuses réactions enzymatiques et de processus métaboliques (Kleinsmith et Kish, 1988).

Les échanges entre le cytoplasme cellulaire (portion interne de la membrane plasmique contenant les organelles de la cellule et siège des réactions vitales de la cellule) et l'extérieur se déroulent selon quatre mécanismes : 1) la diffusion simple à travers la membrane plasmique, 2) la diffusion facilitée, 3) le transport actif et 4) l'endocytose et l'exocytose (Kleinsmith et Kish, 1988). La diffusion simple réfère au mouvement d'un soluté d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration. La diffusion simple englobe à la fois le mouvement des solutés et des molécules d'eau (osmose). La membrane plasmique est dite de perméabilité sélective puisque certaines molécules, notamment les composés de petites tailles ou liposolubles, tendent à traverser la membrane plus rapidement que les autres molécules.

La diffusion facilitée est semblable à la diffusion simple, à l'exception que des transporteurs spécifiques interagissent avec les composés pour augmenter le taux de diffusion à travers la membrane (ex. le glucose et les ions chlorés, le bicarbonate). Les transporteurs sont susceptibles à la présence d'inhibiteurs compétitifs et non compétitifs (Kleinsmith et Kish, 1988). Le transport actif est le mécanisme de transport utilisé par la cellule pour favoriser le déplacement de substances à travers la membrane plasmique contre un gradient de concentration. Par exemple, le transport actif du K^+ à l'intérieur de la cellule est couplé à l'expulsion du Na^+ par la pompe $Na^+ K^+$ ATPase, selon un changement de la conformation du transporteur protéique induit par des cycles successifs de phosphorylation et de déphosphorylation. Certaines bactéries utilisent le transport actif pour l'ingestion du sucre et du lactose (Kleinsmith et Kish, 1988).

Les communications entre les cellules ainsi que l'adhésion cellulaire, utilisées par les organismes supérieurs dans la formation de tissus et d'organes, sont sous le contrôle des glycoprotéines de la membrane plasmique. Enfin, les enzymes à la surface des cellules sont impliqués dans les différents processus de dégradation des nutriments et des contaminants, la construction de la membrane cellulaire, les modifications enzymatiques de solutés durant le transport vers l'intérieur de la cellule, les réponses hormonales et également la reconnaissance cellulaire (Kleinsmith et Kish, 1988).

L'interaction des contaminants avec la membrane cellulaire est peu documentée. Toutefois, Piette *et al.* (1996) ont montré que la liaison entre la membrane cellulaire et les ions positifs représente la première étape de l'interaction entre certaines bactéries gram-positives (telle *Rhodococcus erythropolis* A177) et certains cations (H^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}). Les auteurs ont démontré que sous l'influence du pH, la membrane cellulaire devient chargée positivement et est altérée sous de fortes concentrations d'ions bivalents. La libération d'ions calcium et de protons au moment de la liaison des métaux avec la membrane cellulaire indique que les interactions sont compétitives (Piette *et al.*, 1996).

De plus, Schiewer et Volesky (1996) ont montré que la membrane cellulaire de bactéries mortes (*Sargassum fluitans*) permet l'échange ionique avec des métaux en solution (Cd, Cu, Zn). Ils suggèrent l'utilisation de ce principe afin de purifier les eaux d'effluents chargés de métaux.

5.1.2 Transport des microorganismes dans le sol

Les microorganismes de la biodégradation sont, dans la plupart des cas, fixés aux particules de sol par des échanges ioniques, des liaisons par pont hydrogène et des liaisons électrostatiques entre la membrane cellulaire et les particules de sol. Il est également possible pour les microorganismes de se détacher et de migrer avec la solution du sol. Dans certains cas, les microorganismes peuvent devenir eux-mêmes des contaminants. Par exemple, le déplacement de microorganismes pathogènes et de différentes souches virales cause une propagation plus rapide de certaines maladies infectieuses (Knox *et al.*, 1993).

Différents facteurs affectent le transport des microorganismes dans le sol. Une étude menée par Alexander *et al.* (1991) sur dix-neuf souches bactériennes montrent que les principaux facteurs influençant la migration des microorganismes dans les sols sont la charge nette des particules du sol, le potentiel zêta, les dimensions cellulaires, l'encapsulation, la présence de flagelles, l'hydrophobicité, le coefficient de partition de l'adsorption cellulaire, le flot et la force ionique des eaux souterraines. De ces facteurs, le transport des bactéries dans le sol semble le plus influencé par la taille des cellules et l'adsorption (Alexander *et al.*, 1991). En effet, Weiss *et al.* (1995) ont trouvé, en quantifiant la forme cellulaire par le ratio largeur cellulaire/longueur cellulaire, que la forme des particules affecte le transport des microorganismes à travers différents milieux poreux. De plus, ils ont noté que les cellules de l'effluent de la colonne expérimentale étaient plus étroites et rondes que les cellules de l'affluent, laissant supposer une adaptation des microorganismes à la forme et la dimension des pores (Weiss *et al.*, 1995).

La minéralogie de la matrice affecte le transport des microorganismes. Scholl *et al.* (1990) ont démontré que l'effet de l'adsorption sur le transport est influencé par la nature des minéraux formant la matrice. Ainsi, l'attachement bactérien, dû à la charge généralement négative de la membrane cellulaire, est plus prononcé pour le quartz recouvert d'hydroxyde ferrique (chargé positivement) que pour le quartz simple (chargé négativement). Une seconde étude menée par Scholl et Harvey (1992) abonde dans le même sens. En outre, ils montrèrent qu'une modification du pH (intervalle de 5 à 7) des eaux souterraines influence l'adsorption des microorganismes indigènes sur les particules dans un système exempt de contamination (sols contaminés et non contaminés provenant du même site), alors que le pH n'influence pas le niveau d'adsorption des

bactéries sur les particules pour un système contaminé. La dépendance de l'adsorption bactérienne envers les conditions du milieu suggère que l'immobilisation des microorganismes à la surface des particules peut varier rapidement sur de courtes distances au sein d'un aquifère sablonneux et contaminé (Scholl et Harvey, 1992).

Les propriétés propres aux microorganismes et pouvant affecter leur transport sont la taille, les tendances à former des agrégats de molécules, la forme, la motilité et le chémotaxisme (mouvement d'un organisme en réponse à un stimulus chimique). La taille des cellules et la formation d'agrégats limiteront le transport des cellules à travers les pores de la matrice de petit diamètre. La motilité cellulaire augmente le niveau de transport. Les microorganismes en état de dessiccation sont de plus petite taille et produisent moins de polysaccharides. Les interactions entre les particules du sol et la paroi cellulaire sont donc diminuées. Ainsi, plus une cellule est petite, plus elle peut facilement se déplacer au sein de la solution du sol (Matthews, 1994).

5.2 Activité microbienne

Pour documenter l'activité bactérienne des zones aquifères du sol, Ghiorse et Wilson (1988) ont réuni de nombreuses données de différents auteurs sur la population microbienne en condition géologique variable, à différentes profondeurs, en secteur vierge et contaminé. Les systèmes microbiens étudiés présentèrent différents types de microorganismes, différents processus de biodégradation, et différents nombres d'individus au sein des populations. Il a été observé que des populations importantes en nombre et en variété peuvent se développer à la fois en secteur vierge ou contaminé, avec une prédominance pour cette dernière. Suflita (1989) affirme que les microorganismes des sols sont petits et, pour la plupart, attachés aux particules de la zone aquifère, en attente d'une augmentation du facteur limitant de la croissance (voir section 5.2.1).

5.2.1 Cinétique de croissance

La croissance de la biomasse est synonyme de la viabilité des microorganismes la composant et repose sur la présence essentielle d'une source de carbone, d'une source d'énergie, d'un accepteur d'électrons, de nutriments, etc. Plusieurs de ces facteurs seront abordés plus loin. Les différentes étapes de croissance par lesquelles la biomasse peut passer pour se développer lors d'un apport de substrat (ou contaminant agissant comme substrat) sont au nombre de six. La figure 5.1 permet

d'illustrer ces différentes phases.

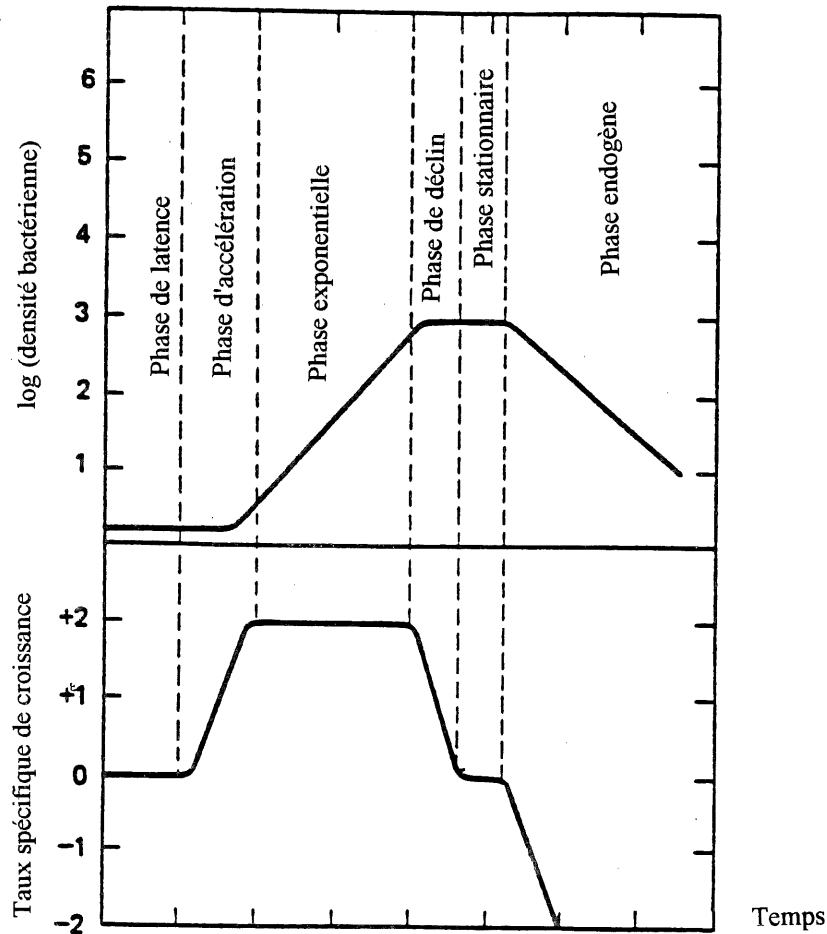


Figure 5.1 Phases de croissance microbienne (système fermé) (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.136)

La première phase est la phase de latence. Elle correspond à la période d'adaptation des microorganismes à un changement dans leur environnement, comme par exemple l'introduction d'un contaminant. Au cours de cette phase, le nombre de cellules viables n'augmente pas. En fait, les microorganismes ont alors leur taille maximale et leur activité métabolique est au maximum. La durée de la période de latence est fonction de l'importance de la biomasse initiale et de son degré d'activité de même que de la nature du substrat introduit dans le sol.

La seconde phase, la phase d'accélération, constitue une étape intermédiaire de courte durée entre les phases de latence et de croissance exponentielle. Elle se caractérise par une diminution de l'intervalle de temps entre les générations et une augmentation du taux de croissance.

Au cours de la phase de croissance exponentielle, le taux maximal de croissance bactérienne et de consommation du substrat (contaminant) est atteint. La durée des générations et la taille des cellules sont au minimum. La densité cellulaire est alors constante. Au fur et à mesure que la croissance exponentielle se déroule, certaines conditions de développement de la biomasse deviennent limitantes (nutriments ou substrats insuffisants, élimination progressive de l'accepteur d'électrons, etc.). Les conditions du milieu deviennent inhibitrices par l'apparition de produits de dégradation toxiques. Le taux de croissance ne peut être maintenu : il passe à une phase de déclin. Lors de cette phase, le taux de mortalité au sein de la population augmente, entraînant une diminution de la biomasse.

Alors que les conditions limitantes s'accroissent, le système entre en phase stationnaire. Ainsi, la biomasse n'augmente ni ne diminue. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : le taux de croissance égale le taux de mortalité (aucune croissance nette de la population) où les cellules toujours vivantes ont réduit leur métabolisme au minimum (Knox *et al.*, 1993).

Enfin, le taux de mortalité cellulaire dépasse le taux de croissance et la population diminue : c'est la phase endogène. La biomasse se nourrit à partir des molécules la composant. Il y a lyse cellulaire. Les cellules éclatent, libérant toutefois des nutriments en solution, permettant le maintien de la population à un niveau minimal.

Le scénario de croissance décrit plus haut suppose l'hypothèse du développement d'une population bactérienne en circuit fermé. Dans un sol, malgré le fait que les apports de nutriments à la biomasse et l'élimination de toxines sont possibles, le scénario demeure, à la base, le même. Seule la durée des différentes phases variera selon l'apport en nutriments par l'écoulement des eaux souterraines et la composition du milieu, soit la présence de plusieurs contaminants.

Benefield et Randall (1980) ont observé que le taux de croissance de la biomasse est fonction de la population bactérienne formant la biomasse et la concentration d'un nutriment limitant. L'équation 5.1 (équation de Michaelis-Menten) permet d'exprimer le taux de croissance spécifique de la biomasse ciblée selon la concentration du substrat limitant.

$$\mu = \mu_m + \frac{S}{K_s + S} \quad (5.1)$$

où μ = taux de croissance spécifique

μ_m = taux de croissance maximal à la concentration de saturation du facteur limitant

S = concentration du substrat

K_s = constante de saturation équivalente à la concentration de substrat où $\mu = \mu_m/2$.

La figure 5.2 permet de visualiser l'équation 5.1. Elle présente le modèle de croissance bactérien proposé par Monod (Tursman et Cork, 1992). Ainsi, à de faibles concentrations de substrat, le taux de croissance est faible et limité par la concentration de substrats. Si la concentration de S est largement inférieure à K_s , le taux de croissance de la biomasse devient une fonction linéaire de la concentration du nutriment limitant. Cette linéarité peut être observée dans la première portion de la courbe. À de fortes valeurs de la concentration de S , le taux de croissance devient constant après avoir atteint une valeur maximale. Le facteur limitant n'est alors plus le substrat (Knox *et al.*, 1993). Si la concentration de substrat dépasse largement la concentration de K_s , l'équation 5.1 peut être simplifiée, en supposant que K_s est négligeable par rapport à S . Le taux de croissance spécifique (ou l'utilisation du substrat) est alors d'ordre zéro par rapport au nutriment limitant.

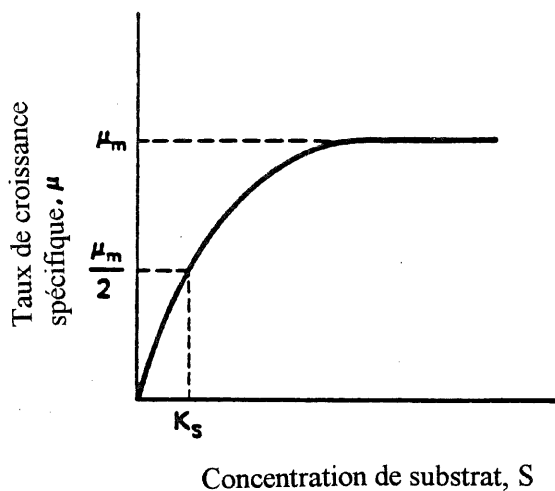


Figure 5.2 Relation entre la croissance spécifique de la biomasse et le facteur limitant de croissance (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.137)

L'étude de la cinétique de dégradation des contaminants par une population de microorganismes permet de cibler une concentration minimale de contaminants en-dessous de laquelle il n'y a pas de dégradation de contaminants par les microorganismes. Ceci est toutefois valable seulement dans le cas où le contaminant est la seule source de carbone disponible (Knox *et al.*, 1993).

Ces concepts sont importants dans le sol puisqu'ils déterminent l'ordre de la réaction décrivant le plus fidèlement la biodégradation d'un composé (Knox *et al.*, 1993). Cependant, il est probable que les réactions métaboliques, sous la gouverne du monde bactérien, soient non pas seulement d'ordre zéro ou un (1), mais également d'ordre supérieur.

De fait, Chang et Cohen (1995) ont observé que les expressions de la cinétique de saturation typique ne peuvent correctement décrire le comportement des interactions entre les différents facteurs limitants. Ils ont d'ailleurs élaboré un modèle permettant de décrire la cinétique de réactions de la dégradation cométabolique de contaminants organiques chlorés (par oxydation), selon plusieurs facteurs limitants et en condition compétitive pour les substrats de croissance et cométaboliques. Le substrat cométabolique est un substrat dégradé parallèlement à l'utilisation du substrat de croissance. Par exemple, plusieurs composés organiques chlorés peuvent être dégradés par des microorganismes utilisant le méthane, le propane, le toluène ou les phénols comme source de carbone (Chang et Cohen, 1995).

5.2.2 La quantification des microorganismes dans le sol

Plusieurs techniques sont utilisées ou peuvent être utilisées pour évaluer la concentration microbienne dans le sol. Il s'agit de la culture sur pétri d'échantillons de sol, différentes techniques microscopiques (l'épifluorescence et le contraste de phase) et la technique du compte probable (Dobbins *et al.*, 1992).

L'une des plus anciennes méthodes est l'identification et le compte des unités de formation de colonies (CFU) ou cellules viables s'étant développées en pétri, sur différents substrats, à partir de dilutions connues d'échantillons de sols. Cependant, cette technique sous-estime le nombre réel de microorganismes puisque le milieu de culture est sélectif de par sa nature et sa composition en éléments nutritifs. De plus, le principe à la base de cette technique veut qu'une cellule unique ait

produit une colonie sur le péttri, ce qui ne permet pas de discerner les colonies issues d'agrégats de microorganismes. En outre, certains microorganismes ne produisent pas de colonie de dimension suffisante pour l'observation à l'oeil nu. Balkwill et Ghiorse (1985) ont trouvé, par cette technique, des comptes très variables allant de 10^2 à 10^7 CFU/g de sol près de la surface.

La microscopie par épifluorescence est basée sur le principe de la coloration des acides nucléiques par une substance fluorescente. L'observation à l'aide d'un microscope spécialisé permet un compte direct des microorganismes (Dobbins *et al.*, 1992). Différents microorganismes du sol (protozoaires, actinomycètes) peuvent être observés par cette technique. La limite inférieure nécessaire pour l'utilisation de cette méthode pour le compte des microorganismes est de 10^5 bactéries/g de sol sec (Balkwill et Ghiorse, 1985).

La technique du nombre le plus probable est une technique de longue haleine évaluant le nombre de microorganismes par une série de dilution et de répétition, basée sur la loi statistique de Poisson (Dobbins *et al.*, 1992). Un problème que pose cette technique est que les microorganismes d'intérêts peuvent ne pas croître de façon optimale selon les conditions de croissance fournies, entraînant une sous-évaluation du nombre de microorganismes. La précision de cette technique est faible. L'augmentation du nombre de duplicata pour chaque dilution permet de combler partiellement cette lacune (Dobbins *et al.*, 1992).

La microscopie électronique offre l'avantage d'une haute résolution. Elle est utile pour déterminer certaines informations sur la morphologie cellulaire. Par cette technique, il a été permis d'observer la morphologie des microorganismes du sol et certains appendices. Certains microorganismes présentent des flagelles, des cils, des surfaces montrant une densité de polymères élevée, des extensions cellulaires, des granules de stockage, des surfaces irrégulières, des bourgeons et des pédoncules. La morphologie observée inclut des coques, des bâtonnets droits, courbés, spiralés, des spores, des spirochètes, des spiralés, des ciliés, des flagellés, des actinomycètes, etc. (Dobbins *et al.*, 1992).

Les microorganismes rencontrés dans la solution du sol sont habituellement petits ($< 1\mu\text{m}$), de forme cocoïde et de nature gram-positive (Dobbins *et al.*, 1992).

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour évaluer l'étendue de la biomasse dans l'environnement souterrain, sans distinction exhaustive pour la nature des microorganismes. Les techniques sont la mesure de l'ATP (adénosine triphosphate), la mesure de la production de l'acide muramique et la mesure des phospholipides. Dobbins *et al.* (1992) présentent une revue de ces différentes techniques.

Boivin-Jahns *et al.* (1996), ont montré la difficulté à dénombrer les microorganismes par les techniques traditionnelles au sein d'une argile prélevée à une très grande profondeur. En fait, ils n'ont pu observer clairement de microorganismes, démontrant les limites techniques associées à l'étude de l'activité bactérienne au sein d'échantillons argileux.

5.2.3 Microorganismes de la biodégradation

Balkill et Ghiorse (1985) ont isolé différents microorganismes du sol à partir d'un profil vertical de sol. Ils montrèrent que la concentration des microorganismes aérobies et aérobies facultatifs décroissait avec la profondeur, parallèlement à une diminution de la diversité des souches. Cependant, le nombre de cellules viables demeurait à peu près constant, laissant place aux microorganismes anaérobies.

Les microorganismes du sol comprennent les bactéries et les actinomycètes, les champignons et les protozoaires. Les genres taxonomiques isolés comprennent entre autres les *Achromobacter*, *Cytophaga*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Naumaniella*, *Siderocapsa*, *Siderococcus*, *Beggiatoa*, *Tiothrix*, *Toxothrix*, *Crenothrix*, *Agrobacterium*, *Caulobacter*, *Clostridium*, *Hyphomicrobium*, *Microcycilus*, *Planctomyces*, *Prosthecomicrobium*, *Arthrobacter sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Chromobacterium* et *Bacillus* (Dobbins *et al.*, 1992).

Plusieurs types de microorganismes peuvent dégrader les composés organiques. Souvent, les bactéries aérobies telles les genres ubiquistes *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Beijeriencia*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, etc. sont responsables de la dégradation de la plupart des contaminants organiques (Dobbins *et al.*, 1992).

5.2.4 Détermination de l'activité microbienne

La mesure de l'activité microbienne dans les sols et l'eau souterraine peut s'effectuer selon différentes techniques telles que les cultures bactériennes traditionnelles, la mesure de l'activité respiratoire, les essais enzymatiques et la recombinaison par sonde moléculaire (spécifique à une espèce particulière) (Dobbins *et al.*, 1992). Dans le cas des organismes aérobies, la mesure de l'activité respiratoire comprend l'évaluation de la demande biochimique en oxygène DBO₅, de la demande chimique en oxygène DCO, l'utilisation de l'oxygène et la production de CO₂. L'activité respiratoire peut également être évaluée pour les microorganismes anoxiques et anaérobies. Plusieurs des techniques décrites auparavant (mesure de l'ATP, mesure de l'acide muramique, etc.) peuvent également être utilisées pour évaluer l'activité de la biomasse.

5.3 **Paramètres de la biodégradation dans les sols**

La biodégradation est la réduction ou l'élimination de la mobilité ou du caractère toxique des contaminants, principalement organiques et autotrophes, par l'action directe ou indirecte de microorganismes, qui réduisent les contaminants en les utilisant pour leurs propres besoins. Les produits ultimes de la biodégradation des contaminants (minéralisation) sont le CO₂ et H₂O. Dans la plupart des cas, les microorganismes nécessaires à la biodégradation sont déjà présents dans le sol. Il ne s'agit que de leur faciliter le travail en leur fournissant des conditions environnementales maximales permettant d'optimiser leur croissance et leur métabolisme. En effet, pour leur développement, les microorganismes ont besoin d'une source d'énergie, d'une source de carbone, des éléments inorganiques et des nutriments organiques. Ils puisent leur énergie dans les processus d'oxydoréduction des composés organiques ou dans les processus photochimiques. Les processus métaboliques d'oxydoréduction seront discutés plus loin.

La biodégradation ne permet pas nécessairement la totale disparition d'un contaminant organique. À une concentration trop faible, la croissance des microorganismes devient presque nulle. Il en résulte un bruit de fond de la biodégradation ou concentration résiduelle (Morgan et Watkinson, 1989).

5.3.1 Nutriments

Le métabolisme microbien nécessite, pour la croissance des microorganismes, des

macronutriments et des micronutriments. Le sol peut normalement fournir adéquatement les micronutriments tels que les minéraux (Fe, Ca, Na, Cl, Mg et S) et les métaux à l'état de traces (Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu, Ni) (Knox *et al.*, 1993). Certains micronutriments organiques ne peuvent être synthétisés par les microorganismes. Les vitamines, les acides aminés essentiels et leurs précurseurs doivent être puisés dans le sol. Les macronutriments, tels que le carbone, l'azote, le phosphore et le potassium sont également présents dans les sols et les eaux souterraines. L'azote est fixé par des bactéries indigènes et plusieurs nutriments sont recyclés à partir de microorganismes morts (Matthews *et al.*, 1994). Cependant, certains sols ne peuvent fournir en quantité suffisante les macronutriments requis. L'adsorption des nutriments par les matériaux géologiques, principalement dans les sols à haute teneur en silt, argile et matières organiques, diminue significativement la disponibilité des nutriments et nécessite un plus grand apport en nutriments dans le sol pour maintenir la biodégradation (Matthews *et al.*, 1994). Les sols contaminés par des composés organiques sont souvent riches en carbone mais pauvres en azote et en phosphore (Charbeneau *et al.*, 1992).

Le besoin en azote et en phosphore est contrôlé par leur concentration dans les sols contaminés et leur disponibilité, ainsi que par le taux de dégradation des composés organiques. Généralement, un ratio C/N/P de 100:10:1 permet de maintenir, dans la plupart des cas, l'efficacité d'un système de biodégradation de contaminant. Par exemple, si la concentration en azote est inadéquate, la déficience peut être contrebalancée par l'ajout de fertilisants chimiques tels que le sulfate d'ammonium ou le diphosphate d'ammonium (Charbeneau *et al.*, 1992). Il est cependant à noter que les besoins en macronutriments et micronutriments diffèrent selon les microorganismes et deviennent des facteurs limitants de croissance de la biomasse en carence (Knox *et al.*, 1993).

5.3.2 Oxygène

L'oxygène est le principal accepteur d'électrons utilisé par les microorganismes lors de la dégradation de composés organiques par les processus d'oxydoréduction aérobie. Plus la concentration en oxygène est grande, plus les produits de biodégradation sont oxydés. La teneur en oxygène du sol dépend de la porosité, du contenu en matières organiques et en argiles ainsi que du degré d'humidité du sol (Knox *et al.*, 1993). En absence d'oxygène, la biodégradation devient anaérobie et d'autres accepteurs d'électrons sont utilisés (voir sections 5.3.6 et 5.4.2). De ce fait,

la présence d'oxygène est un facteur limitant de la biodégradation. La biodégradation anaérobie devrait être limitée puisqu'elle est plus lente et moins complète. Pour empêcher des conditions de biodégradation limitantes en oxygène, la concentration en O_2 doit être maintenue au-dessus de 0,5 mg/l (Charbeneau *et al.*, 1992).

Certains composés peuvent être utilisés pour suppléer à une diminution de la concentration en oxygène dans le sol et l'eau souterraine lors des processus de biodégradation. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone sont généralement utilisés comme source alternative visant à fournir l'oxygène aux microorganismes. Le peroxyde d'hydrogène présente un grand potentiel comme source alternative puisqu'il est extrêmement soluble dans l'eau. Il est cependant toxique pour certains microorganismes à des concentrations aussi faibles que 200 ppm. De plus, à une concentration avoisinant 3 %, le peroxyde agit comme stérilisant (Wilson *et al.*, 1988). Cependant, de grandes populations de microorganismes survivent plus facilement à de fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène que de petites populations. À des concentrations supérieures à 100 ppm, lors de l'injection du peroxyde d'hydrogène dans le sol, certaines conditions du milieu (fortes concentrations de fer, pH) peuvent favoriser la décomposition de la molécule ou entraîner un dégazage de la solution (formation de bulles d'air) entraînant l'obstruction des espaces lacunaires et une diminution de la mobilité du peroxyde d'hydrogène et de la solution du sol (Wilson *et al.*, 1988). Wilson *et al.* (1988) présentent une compilation de différents projets de biodégradation de composés organiques impliquant le peroxyde d'hydrogène.

La présence d'oxygène peut inhiber la biodégradation de plusieurs composés aliphatiques halogénés. La dégradation du trihalométhane, trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène ne se produit pas en conditions aérobies. Cependant, le trihalométhane peut être dégradé de façon anaérobie par des microorganismes méthanogènes (Wilson *et al.*, 1988). De plus, il a été rapporté que la biodégradation du chloroforme, du tétrachlorure de carbone et du trihalométhane bromé pouvait être réalisée sous des conditions dénitrifiantes (Wilson *et al.*, 1988).

5.3.3 Degré de saturation en eau des sols

La présence de l'eau est essentielle pour l'activité microbienne. À de faibles concentrations en eau, les microorganismes ne formant pas de spores diminuent significativement. À de fortes

concentrations en eau, soit près de la saturation, les pores du sol sont remplis d'eau et la diffusion de l'oxygène est réduite, entraînant des conditions anaérobies. Le contenu en eau typique d'un sol se situe autour de 15 % à 35 %. À 35 %, la plupart des sols sont saturés (Charbeneau *et al.*, 1992). En général, la biodégradation peut se produire lorsque le sol a un degré de saturation compris entre 20 % et 80 % (Morgan et Watkinson, 1989).

5.3.4 pH

Le pH optimal pour la croissance bactérienne est dépendant des microorganismes concernés et de leur métabolisme respiratoire. Le pH optimal pour la dégradation bactérienne se situe autour de la neutralité, soit entre 6,0 et 8,0. Le phosphore, nutriment important, a une solubilité maximale à un pH de 6,5 et sera plus disponible pour les microorganismes à cette valeur. Les microorganismes aérobies tolèrent un large spectre de pH, alors que plusieurs microorganismes anaérobies sont sensibles au pH et se développent efficacement sur un faible intervalle de pH (Matthews, 1994). La dénitrification et la dégradation méthanogénique sont habituellement optimales sous un pH entre 7 et 8, et diminuent rapidement sous un pH de 6 (Matthews, 1994). Il est possible que les eaux souterraines comprennent une contamination en métaux. Ceux-ci sont parfois toxiques pour les microorganismes. Cependant, leur toxicité est minimale à un pH supérieur à 6,5 puisque leur mobilité est réduite (Morgan et Watkinson, 1989). Dans les eaux souterraines naturelles où le pH est hors de l'intervalle de croissance maximale de la majorité des microorganismes, la biodégradation peut tout de même se dérouler. Elle est par contre catalysée par des microorganismes spécialisés ou exotiques. Par exemple, *Thiobacillus thiooxydans* se développe à un pH entre 0,5 et 6,0, avec une croissance optimale à 2,0-3,5.

Un contrôle du pH s'avère important lors de la biodégradation afin de maintenir la biomasse active. Nyer (1993) rapporte une expérience démontrant l'inhibition de la biodégradation du lixiviat d'un L.E.S. par le pH. Deux lixiviats (pH 6,6 et 8,7) furent comparés. Une croissance microbienne fut observée pour les deux lixiviats, à toutes les dilutions à l'étude. Cependant, le lixiviat de pH 8,7 a présenté une diminution de la croissance des microorganismes à des concentrations de lixiviat de 50 %, 75 % et 100 %.

5.3.5 Température

Le taux de biodégradation est influencé par la température, généralement par un facteur de deux pour un changement de 10°C à l'intérieur de l'intervalle de température de 5°C à 30°C (Charbeneau *et al.*, 1992). Les microorganismes ont des températures optimales de croissance et de tolérance différentes. Généralement, les microorganismes de la biodégradation à notre latitude se situent entre 10°C à 45°C et sont qualifiés de mésophiles (Knox *et al.*, 1993).

De très basses températures ne sont pas létales pour les microorganismes, mais le taux de biodégradation est réduit de façon significative. Morgan et Watkinson (1989) rapportent l'observation de phénomènes de biodégradation à des températures allant de 4°C jusqu'à 45°C.

5.3.6 Accepteur d'électrons

Comme il a été vu, lors du phénomène de biodégradation (section 5.2), les microorganismes métabolisent les composés organiques afin d'obtenir l'énergie nécessaire à la croissance bactérienne. Au cours de ce processus, les électrons des composés réduits sont transférés le long de la chaîne électronique respiratoire et l'énergie est capturée par les microorganismes. Sous des conditions aérobies, l'oxygène est l'accepteur final des électrons. Lorsque l'oxygène n'est plus disponible ou devient limitant, des conditions réductrices s'installent. Le nitrate (NO_3^-), le fer (Fe^{3+}), le manganèse (Mn^{2+}) et le sulfate (SO_4^{2-}) peuvent alors agir comme accepteur d'électrons, si les microorganismes possèdent le système enzymatique approprié (Charbeneau *et al.*, 1992). Lorsque les microorganismes n'utilisent pas un accepteur d'électrons externes, ils effectuent le processus de fermentation pour obtenir leur énergie. La fermentation est énergétiquement moins efficace que la respiration et est un processus plus lent (Knox *et al.*, 1993).

Le manque d'oxygène entraîne un changement de la population microbienne. Les bactéries aérobies facultatives qui peuvent utiliser à la fois le nitrate, le sulfate et l'oxygène comme accepteurs d'électrons dominant. Avec l'utilisation et la disparition de ces composés, les conditions anaérobies s'amplifient et la population microbienne devient anaérobie stricte. Dans les systèmes de biodégradation de sols contaminés aux hydrocarbures habituels, la majorité des microorganismes sont aérobies facultatifs (Charbeneau *et al.*, 1992).

5.3.7 Toxicité

Les contaminants présents dans le sol peuvent être toxiques ou inhibiteurs du développement de la biomasse. Les effets de la concentration du substrat sur la biodégradation des composés organiques dans les sols et les eaux souterraines ont été bien étudiés (Wilson *et al.*, 1988). La dégradation de contaminants organiques ne se produit qu'à une certaine concentration seuil. Par exemple, 10 % du 2-4, dichlorophénoylacétate est minéralisé à une concentration de 22 pg/ml à 2,2 ng/ml, alors que 80 % du composé est minéralisé à des concentrations de 0,22 et 22 µg/ml (Wilson *et al.*, 1988). À l'opposé, la biomasse peut être inhibée ou tuée par de fortes concentrations de contaminants organiques. Cependant, une adaptation parfois lente des microorganismes à la présence de ces composés peut se produire (Matthews, 1994).

Plusieurs composés chimiques organiques d'origine anthropique et qualifiés comme déchets dangereux ou toxiques peuvent être biodégradés si les sols contaminés qui les contiennent ne sont pas toxiques pour les microorganismes et si les facteurs environnementaux sont favorables (Wilson *et al.*, 1988).

La procédure habituelle pour quantifier la toxicité d'un sol contaminé par des composés chimiques sur la biomasse est la réalisation d'un essai de toxicité. Cet essai mesure la toxicité du contaminant sous différentes conditions. Il utilise différentes espèces telles les rats, poissons, invertébrés, bactéries et graines (Charbeneau *et al.*, 1992). Même si aucun essai simple ne peut fournir directement une évaluation précise et détaillée du caractère toxique du sol à l'étude, un essai de dépistage permet d'évaluer la toxicité relative d'un sol contaminé. Les résultats de ces essais de dépistage permettent d'évaluer la toxicité de la contamination sur la biomasse et la faisabilité du processus de biodégradation pour une situation précise (Charbeneau *et al.*, 1992).

Les essais de toxicité utilisant les bactéries comme organismes de référence sont rapides et faciles d'utilisation. Un de ces essais est un essai standardisé utilisant la bactérie marine bioluminescente *Photobacterium phosphoreum* comme microorganisme indicateur. Cet essai se base sur la réaction biochimique impliquant le complexe enzymatique luciférine-luciférase (Matthews et Harting, 1987).

5.3.8 Paramètres des sols

Le type de sol, sa perméabilité et sa composition minérale sont les principaux paramètres propres aux sols influençant la transformation et la biodégradation des contaminants (Matthews, 1994).

Plus la perméabilité du sol est élevée, plus il sera facile d'acheminer les nutriments et l'oxygène à la biomasse dégradant les contaminants. Évidemment, ces conditions favorisent également la migration des contaminants.

Par ailleurs, le type de sol, tout comme la perméabilité, influencent l'adsorption des contaminants et des nutriments sur les particules du sol. Le sable et la pierre sont les sols les plus favorables au transport des nutriments; l'argile la plus restrictive. De plus, il a été vu que le contenu en matière organique du sol influe sur la migration des contaminants hydrocarbonés dans les eaux souterraines (section 4.8).

Enfin, le calcium, le magnésium et le fer peuvent entraîner la précipitation des nutriments. Ce phénomène peut être atténué par l'utilisation du tripolyphosphate, à un ratio molaire entre celui-ci et les minéraux du sol égal ou supérieur à 1:1. Sous ce ratio, il forme un précipité avec les minéraux. Il agit en séquestrant les minéraux (Charbeneau *et al.*, 1992).

5.4 Processus métabolique dans les sols

La dégradation des composés organiques par voie microbienne est une solution efficace et peu coûteuse de traitement de ces composés et est connue depuis très longtemps. Les procédés de biodégradation aérobie et anaérobie des boues activées provenant des eaux usées domestiques, des déchets domestiques organiques, des fumiers et des boues organiques sont utilisés depuis des centaines d'années. Cependant, la biodégradation des composés organiques industriels, excluant les hydrocarbures pétroliers, est beaucoup moins fréquente (Charbeneau *et al.*, 1992).

Les contaminants organiques étant composés en grande partie de carbone et d'hydrogène, leur présence en grande concentration dans le sol amène un déséquilibre des ratios carbone/azote et carbone/phosphore au site contaminé. Dans des sols naturels, le ratio C/N se situe entre 10:1 et 150:1 alors que le ratio C/P est d'environ de 800:1. Lorsque le ratio C/N

augmente à 100:1 ou 1000:1, la croissance bactérienne et l'utilisation des substrats diminuent. L'amendement de la composition du sol par l'application d'azote, de phosphore et autres éléments essentiels résultent en une stimulation de la croissance microbienne et une accélération du taux de dégradation des contaminants (ex. hydrocarbures). L'optimisation des conditions suivantes permettra de favoriser la biodégradation : la concentration et la disponibilité de l'oxygène, la disponibilité des nutriments essentiels, la température, le pH et l'humidité relative.

La dégradation des composés organiques réduits se produit habituellement par voie oxydante ou co-oxydante avec la formation de cétone ou d'alcool, après quoi les cycles sont clivés. Plusieurs études montrent que le taux de dégradation diminue parallèlement avec le potentiel redox. Les principales voies métaboliques sont basées sur les enzymes oxygénases et l'oxygène moléculaire. Dans le cas des composés hautement oxydés, la voie anaérobie de dégradation est favorisée au détriment de la voie aérobie (Knox *et al.*, 1993).

McCarty *et al.* (1984) ont expérimenté la biodégradation aérobie et anaérobie de plusieurs composés. De leurs expériences se dégagent les principes suivants : certains contaminants organiques ne peuvent être dégradés que par des conditions aérobies (composés aromatiques halogénés ou non tels que le naphtalène, le styrène, et le chlorobenzène); d'autres contaminants organiques ne peuvent être dégradés que sous des conditions anaérobies (composés aliphatiques halogénés tels que le chloroforme, le bromodichlorométhane, le dibromochlorométhane, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène); alors que d'autres composés peuvent être dégradés sous conditions aérobies et anaérobies ou carrément résister à la biodégradation. La figure 5.3 présente les réactions de transfert d'électrons importantes pour la biodégradation.

5.4.1 Dégradation aérobie

Il a été vu dans les sections précédentes que la biodégradation de contaminants par voie aérobie utilise l'oxygène comme accepteur final d'électrons. La dégradation aérobie est la plus performante énergétiquement parlant pour les microorganismes (Matthews, 1994). Dans les sols, une grande variété de processus métaboliques aérobies sont possibles, chacun étant particulier à un ou plusieurs microorganismes. Les régions aérobies du sol se trouvent près de la surface et dans les zones à proximité des eaux souterraines non confinées (Knox *et al.*, 1993). Puisque

l'utilisation de l'oxygène lors de la dégradation d'hydrocarbures pétroliers dans le sol est rapide et que la solubilité de l'oxygène dans l'eau est limitée, l'expansion des zones aérobies dans les sols est limitée par l'apport en oxygène. L'apparition de zone anaérobie de dégradation est donc fréquente, particulièrement dans les zones de plus faible perméabilité (Matthews, 1994).

Toutefois, la dégradation aérobie en zone confinée ou anaérobie peut être favorisée par l'injection d'oxygène ou d'une source alternative d'O₂ (voir section 5.3.2).

Ainsi, les microorganismes utilisant les métabolismes aérobies jouent un rôle important dans le transport et le devenir des contaminants dans les sols. Le tableau suivant récapitule un certain nombre de processus aérobies de dégradation pouvant se dérouler dans le sol.

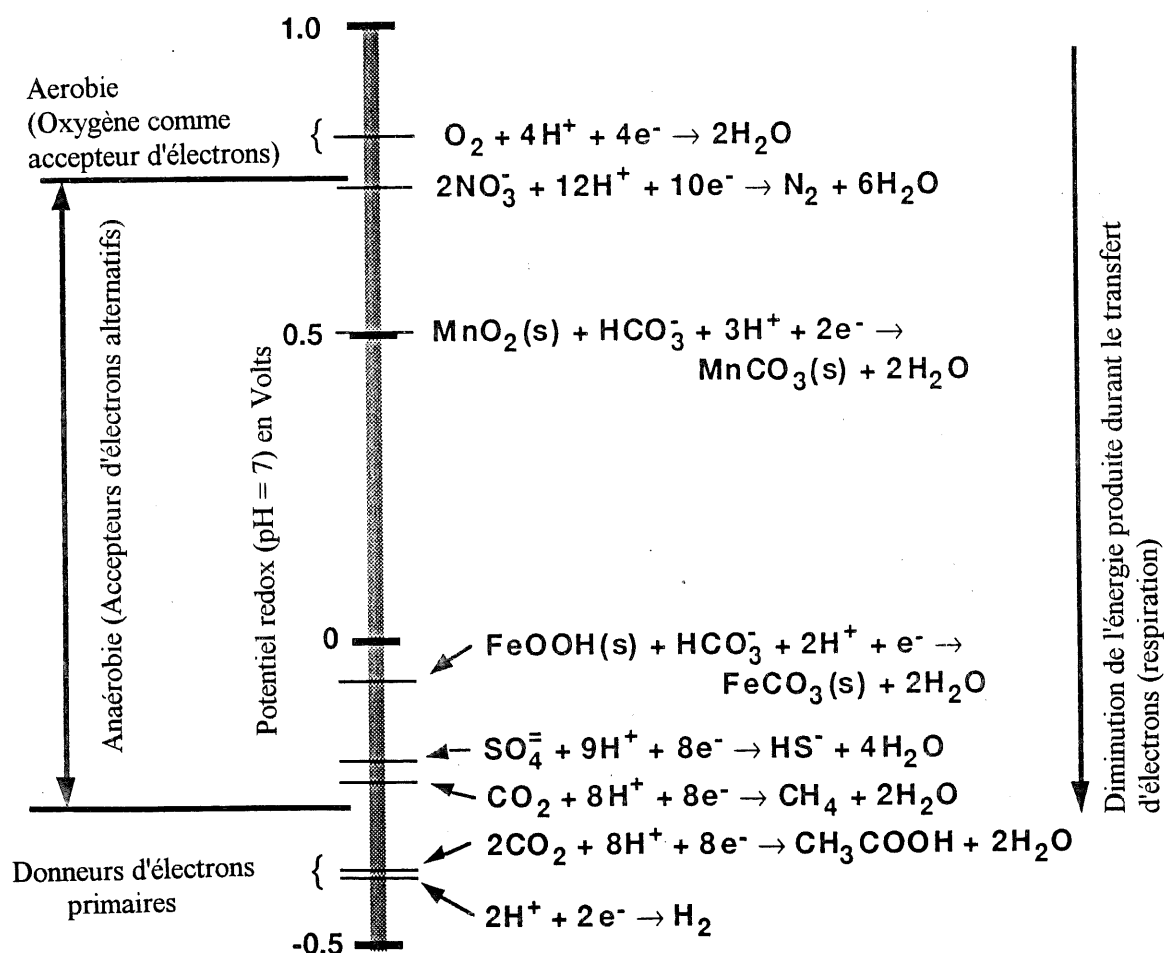


Figure 5.3 Donneurs et accepteurs d'électrons importants dans les réactions de biodégradation (tirée de Matthews, 1994, p.151).

TABLEAU 5.1 RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION CATALYSÉES PAR DES MICROORGANISMES

Processus métabolique	Besoin en oxygène	Référence (*)
I. Biodégradation de contaminants organiques		
a. Hydrocarbures pétroliers	Aérobie	Lee et Ward (1985) Wilson <i>et al.</i> , (1985)
b. Alkylpyridines	Aérobie/anaérobie	Rogers <i>et al.</i> (1985)
c. Créosote	Aérobie/anaérobie	Smolenski et Suflita (1987)
d. Produits de la gazéfaction du charbon	Aérobie	Humenick <i>et al.</i> (1982)
e. Effluent de vidanges	Aérobie	Aulenbach <i>et al.</i> , (1975)
f. Composés organiques halogénés	Aérobie/anaérobie	Suflita et Sewell (1991) Suflita et Gibson (1985) Wilson <i>et al.</i> (1983)
g. Nitrilotriacetate	Aérobie/anaérobie	Ventullo et Larson (1985)
h. Pesticides	Aérobie/anaérobie	Gibson et Suflita (1986)
II. Nitrification	Aérobie	Barcelona et Naymic (1984)
III. Dénitrification	Anaérobie	Ward (1985)
IV. Oxidation sulfuré	Aérobie	Olson <i>et al.</i> (1981)
V. Réduction sulfuré	Anaérobie	Olson <i>et al.</i> (1981)
VI. Oxidation ferrique	Aérobie	Olson <i>et al.</i> (1981)
VII. Réduction ferrique	Aérobie	Ehrlic <i>et al.</i> (1983)
VIII. Oxydation manganique	Aérobie	Hallburg et Martinell (1976)
IX. Méthanogénèse	Anaérobie	Gibson et Suflita (1986) Beeman et Suflita (1987)

Traduit de Knox *et al.* (1993, p.148-149)

(*) Références complètes à l'annexe 2, tableau 4.6

À l'annexe 2, les tableaux 4.4 et 4.5 présentent respectivement une revue de la biodégradation de différents composés organiques en zone vierge et à partir d'échantillons originant de zones contaminées par des composés organiques anthropiques (Ghiorse et Wilson, 1998). Ces tableaux présentent à la fois les processus aérobies et anaérobies. Les différents composés analysés pour évaluer la dégradation aérobie peuvent être divisés en plusieurs groupes tels que les métabolites communs (acétate et glucose), les hydrocarbures halogénés, phénols, hydrocarbures pétroliers et dérivés, et les autres (aniline et méthanol) (Knox *et al.*, 1993). Tout comme Ghiorse et Wilson (1988) ont pu l'observer en comparant les zones absentes de contamination et les échantillons provenant de zones contaminées, Christensen *et al.* (1994) ont noté que le nombre de microorganismes est plus important dans les zones de contamination ou à l'intérieur du panache de lixiviation d'un L.E.S. (10^6 à 10^8 cellules par millilitre) que dans les secteurs absents de toute contamination ou hors du panache de lixiviation (10^4 à 10^6 cellules par millilitre).

5.4.2 Dégradation anaérobie/anoxique

Sous des conditions naturelles et en réponse à la présence de contamination, la concentration en oxygène dans le sol et la solution du sol diminue. Ainsi, un accepteur d'électrons alternatifs entre en scène. La figure 4.7 de la section 4.5 (OXYDORÉDUCTION) démontre le changement d'accepteur d'électrons en réponse à la disparition successive des différents accepteurs d'électrons dans le sol. De plus, les tableaux 4.6, 4.11, 4.12 de l'annexe 2 montrent la biodégradation de différents composés sous des conditions anoxiques ou anaérobies.

Sulfita (1989) a démontré que sous des conditions anaérobies, les microorganismes impliqués dans la biodégradation forment des consortiums bactériens étroitement liés. Différents membres du consortium sont alors responsables de réactions spécifiques pouvant mener à la minéralisation complète des contaminants. En l'absence d'un des membres du consortium, la dégradation du composé peut être inhibée, simulant la résistance du composé au phénomène de dégradation bactérien (Knox *et al.*, 1993). La création d'un tel consortium permet la formation d'un microenvironnement qui favorise la survie des microorganismes en milieu hostile, permet la réalisation de réactions thermodynamiquement défavorables pour un microorganisme solitaire, facilite l'enlèvement de composés toxiques ou inhibiteurs et l'augmentation du taux de métabolisme des composés dégradables (Knox *et al.*, 1993).

Le tableau 5.2 présente les différentes réactions redox en présence d'une forte concentration de composés organiques, telle que dans le lixiviat d'un L.E.S. Le lixiviat d'un L.E.S. est fortement réduit, lui conférant une grande capacité de donneurs d'électrons durant les réactions redox (Christiensen *et al.*, 1994). Les électrons doivent alors être acceptés par les solides en suspension et les particules de sol (Christiensen *et al.*, 1994). Les différentes caractéristiques de certaines des réactions anoxique/anaérobie présentées au tableau 5.2 sont résumées ci-dessous.

En l'absence d'oxygène et en présence de nitrate, les microorganismes anaérobies facultatifs utiliseront les nitrates comme accepteurs finals d'électrons. Parmi les composés susceptibles d'être dégradés par la voie de réduction des nitrates se trouvent le toluène, l'éthylbenzène, le xylène, le naphthalène, et l'acide nitrilotriacétique (Matthews, 1994). À l'intérieur du panache de contamination du lixiviat d'un L.E.S. situé au Danemark, Bjerg *et al.* (1995) ont rapporté l'absence de dénitrification à proximité du point d'émission, laissant supposer que le fort pouvoir réducteur du lixiviat favorise la génération de méthane et des conditions réductrices intenses près du point d'émission, alors que les réactions d'oxydation se déroulent à une plus grande distance du point d'émission. En fait, la disposition des zones réductrices à l'intérieur du lixiviat d'un L.E.S. sont à l'inverse des zones entourant une zone de faible contamination. Ainsi, la présence d'oxygène dans les eaux souterraines recevant le lixiviat d'un L.E.S. limitera l'extension des zones de fort pouvoir réducteur (Christiensen *et al.*, 1994).

Lorsque l'oxygène et les nitrates ont été consommés, les microorganismes du sol peuvent utiliser le Fe^{3+} ou le Mn^{2+} comme accepteur d'électrons. Matthews (1994) rapporte que la réduction du fer peut être couplée à l'oxydation du toluène, du phénol, du p-crésol et du benzoate. Les minéraux du sol, de par leur composition, forment une source importante de fer pour les processus d'oxydoréduction. Le phénomène de réduction du fer couplé à l'oxydation des hydrocarbures dissous est un processus important de la biodégradation des composés hydrocarbonés (Matthews, 1994). La zone de réduction ferrique et manganique d'un panache de lixiviation d'un L.E.S. se situe plus près du point d'émission que la zone de dénitrification (Bjerg *et al.*, 1995).

TABLEAU 5.2 RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION CATALYSÉES PAR DES MICROORGANISMES EN PRÉSENCE D'UNE CONCENTRATION ÉLEVÉE DE MATIÈRES ORGANIQUES

Demi-réaction de réduction ⁽¹⁾	Réaction redox de respiration aérobie et anaérobie
Oxygène en eau $O_2 \rightarrow H_2O$	1. Respiration aérobie
Nitrate en azote gazeux $NO_3^- \rightarrow N_2$	2. Dénitrification
Nitrate en nitrite ($NO_3^- \rightarrow NO_2^-$) ou nitrite en ammoniac ($NO_2^- \rightarrow NH_3$)	3. Ammonification ou fermentation réductrice de nitrate
Fer ferrique en fer ferreux $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	4. Réduction ferrique
Hydrate de carbone \rightarrow alcool $CH_2O \rightarrow CH_3OH$	5. Fermentation alcoolique
Sulfate en sulfure d'hydrogène $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$	6. Génération de sulfure d'hydrogène
Dioxyde de carbone en méthane $CO_2 \rightarrow CH_4$	7. Génération de méthane
Azote gazeux en ammoniac $N_2 \rightarrow NH_3$	8. Fixation d'azote
Ion hydrogène en gaz hydrogène $H^+ \rightarrow H_2$	9. Génération d'hydrogène
Dioxyde de carbone en matière organique $CO_2 \rightarrow CH_2O$	10. Fermentation méthanique

Traduit de Knox *et al.* (1993, p.132)

⁽¹⁾ La demi-réaction d'oxydation correspondante est la transformation de la matière organique en dioxyde de carbone ($CH_2O \rightarrow CO_2$).

En fait, l'étendue des zones réductrices gouvernées par le fer et le manganèse repose sur la dilution et le pouvoir réducteur du lixiviat, de la concentration de sulfate, de nitrate et d'oxygène dans les eaux souterraines ainsi que la disponibilité du fer et du manganèse (Christiensen *et al.*, 1994). Un faible taux de réduction ferrique et manganique favorisera de grandes zones méthanogènes et sulfo-réductrices, alors qu'un taux élevé d'activité de réduction par le fer et le manganèse limitera la zone méthanogénique (Christiensen *et al.*, 1994).

Les zones redox méthanogéniques et sulfo-réductrices sont souvent difficilement discernables à l'intérieur du panache de contamination du lixiviat d'un L.E.S. (Bjerg *et al.*, 1995). Elles se retrouvent toutefois à proximité du point d'émission du lixiviat. Les microorganismes peuplant cette zone participent à la dégradation de composés tels que les différents isomères du crésol, les aromatiques monocycliques et hétérocycliques, les alkylbenzènes et les hydrocarbures insaturés (Matthews, 1994). La dégradation de ces produits est alors couplée à la production de méthane ou de sulfure d'hydrogène. Les consortiums formés par les microorganismes réducteurs de sulfate et producteurs de méthane sont très sensibles à une variété de facteurs environnementaux comme la température, les nutriments inorganiques (azote, phosphore et métaux à l'état de traces) certains composés toxiques et le pH du sol (Matthews, 1994).

Suflita et Sewell (1991) ont évalué la biodégradation anaérobie de plusieurs groupes de composés organiques tels que les hétérocycles, les anilines, les benzènesulfonamides et benzamides, les aromatiques, et les composés halogénés aliphatiques et aromatiques.

Près des deux tiers des quatre millions de composés organiques sont formés de cycles de carbone comprenant à l'intérieur du noyau aromatique un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, formant ainsi un hétérocycle. Ils sont utilisés dans la fabrication de pesticides, de produits pharmaceutiques, d'explosifs, de colorants, d'additifs alimentaires et sont également les précurseurs de molécules nécessaires au métabolisme humain (vitamines, acides nucléiques, protéines, etc.). Les contaminants découlant de ces composés organiques et se retrouvant dans les sols et les eaux souterraines sont des dérivés de pyridines, furannes et thiophènes (Knox *et al.*, 1993). La plupart des hétérocycles sont biodégradables sous des conditions méthanogéniques et sulfo-réductrices. Il a été observé que la substitution de l'hétérocycle par un groupe fonctionnel

carboxyl augmente le potentiel de biodégradabilité des cycles comprenant un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, ce dernier étant plus résistant à la biodégradation anaérobie que les pyridine (azote) et les furannes (oxygène) (Suflita et Sewell, 1991).

Les anilines substituées, les benzènesulfonamides et les benzamides sont des contaminant des eaux souterraines, principalement sous forme méthylée ou alkylé (Knox *et al.*, 1993). Le benzène substitué par un groupe aminé est biodégradable en condition anaérobie lorsque le noyau aromatique est substitué par un groupe carboxyle, contrairement à l'aniline méthylée ou non méthylée qui semble récalcitrante à la dégradation en conditions méthanogéniques. Les benzamides sont biodégradables sous des conditions sulfo-réductrices et méthanogéniques lorsque substitués par un seul groupement méthyle (Suflita et Sewell, 1991).

Plusieurs composés aromatiques et organiques halogénés sont biodégradables, selon la nature du composé aromatique, sous des conditions anaérobies (méthanogénique) ou anoxiques utilisant le nitrate, le sulfate et le fer comme accepteurs d'électrons (Suflita et Sewell, 1991). Au cours de la déhalogénéation réductrice, le composé organique halogéné agit comme un accepteur d'électrons, couplé à l'oxydation d'un donneur d'électrons. La biomasse obtient alors un gain énergétique. Les composés résultant du processus sont généralement plus susceptibles à des transformations subséquentes (Suflita et Sewell, 1991).

5.5 Taux de biodégradation

La connaissance des taux de biodégradation des contaminants est importante afin de déterminer l'avancement ou l'étendue du panache de contamination et la durée approximative de la période de traitement (Matthews, 1994). Le taux de dégradation des contaminants ou des processus métaboliques de dégradation peut être caractérisé par la phase de latence précédant la biodégradation ainsi que le taux de biodégradation des contaminants (phase de croissance, section 5,2,1). La durée de la période de latence repose sur plusieurs facteurs, dont la structure du composé chimique à dégrader et la concentration du composé (Knox *et al.*, 1993).

La figure 5.4 présente la période d'adaptation de différents halobenzoates sous des conditions de dégradations méthanogènes. Elle présente également la vitesse de dégradation des différents

composés. Une corrélation entre la longueur de la période d'adaptation et le taux de dégradation peut être notée. En effet, la plus courte phase de la latence précédant le début de la dégradation du composé a été enregistrée par le 3-bromobenzoate suivi du 3-iodobenzoate.

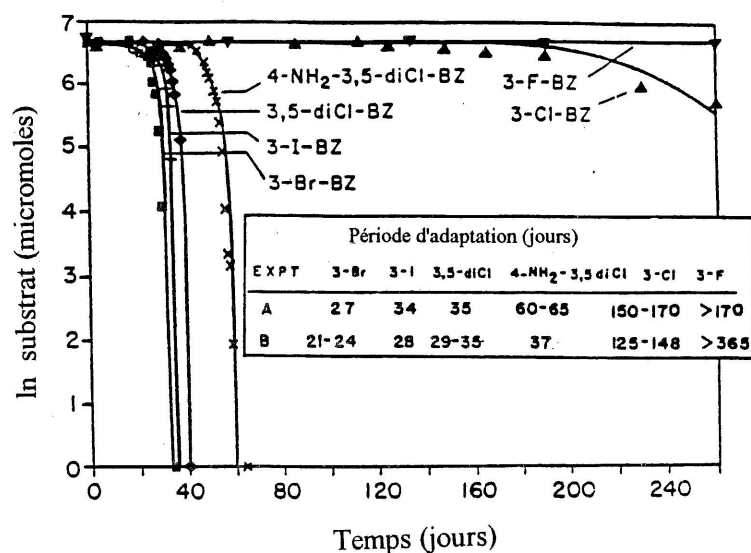


Figure 5.4 Période d'adaptation lors de la dégradation anaérobie d'halobenzoates (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.189)

La figure 5.5 montre l'impact de différentes concentrations d'un composé sur la période d'adaptation et le taux de dégradation. En général, la période d'adaptation est plus longue pour des concentrations plus élevées de contaminants.

L'utilisation des cinétiques d'ordre zéro ou d'ordre un pour décrire la biodégradation des contaminants est une approche simplifiée (voir section 5.2.1). Le modèle du biofilm permet de mieux cerner les différents facteurs impliqués dans le taux de dégradation des contaminants (Knox *et al.*, 1993). Le biofilm (figure 5.6) représente une matrice homogène formée de microorganismes et de polymères extracellulaires permettant de maintenir la biomasse et de la fixer à la matrice. Au fur et à mesure que les eaux souterraines s'écoulent à proximité du biofilm, les contaminants, en réponse à un gradient de concentration plus faible dans le biofilm, quittent les eaux souterraines pour pénétrer à l'intérieur du biofilm. Ce gradient de concentration est maintenu par la dégradation des contaminants par la biomasse (Knox *et al.*, 1993).

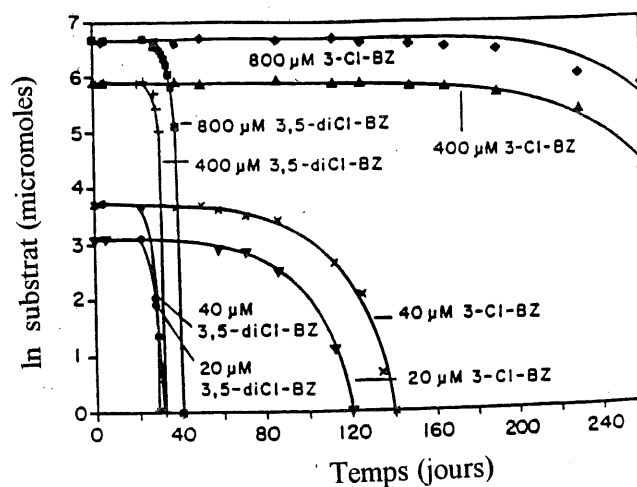


Figure 5.5 Période d'acclimation de chlorobenzoates en fonction de la concentration (tirée de Knox *et al.*, 1993, p.190).

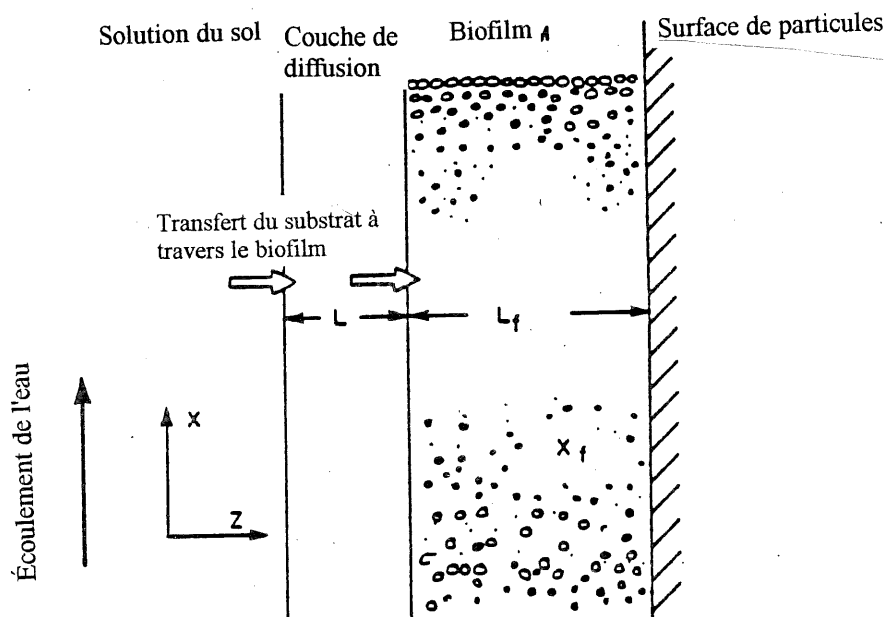


Figure 5.6 Conceptualisation du déplacement substrat à travers le biofilm (tirée de Knox *et al.*, 1993, p. 192)

Les composés chimiques doivent donc diffuser à travers une couche hydrodynamique bordant le biofilm afin d'atteindre ce dernier et diffuser à travers le biofilm pour enfin être dégradés. Les processus de diffusion peuvent être décrits par la loi de Fick et la biodégradation par la cinétique

de réaction de Monod (section 5.2.1). Ainsi, sous des conditions d'équilibre, le taux de diffusion du contaminant à travers le biofilm égale le taux de biodégradation du contaminant au sein du biofilm (Knox *et al.*, 1993).

Par ailleurs, il est impératif pour le substrat et l'accepteur d'électrons de diffuser vers le biofilm et pour les produits de dégradation de diffuser hors du biofilm afin de maintenir le taux de biodégradation et d'éviter l'inhibition de la réaction de dégradation par les produits. À nouveau, la création d'un gradient de concentration favorise la diffusion des différents composés à l'intérieur et à l'extérieur du biofilm.

6.1 Description des enzymes du sol

Le sol contient des enzymes libres, des enzymes extracellulaires stabilisés par des molécules (protéines bactériennes, fractions minérale et organique du sol) formant des complexes tridimensionnels, ainsi que des enzymes intracellulaires contenus dans les microorganismes du sol (Meeting, 1993).

6.1.1 Définition et propriétés des réactions enzymatiques

Les enzymes sont des macromolécules (catalyseurs protéiques) de masse moléculaire relative se situant entre 10 000 et plusieurs millions de Dalton ($1 \text{ Dalton} = 1,663 \times 10^{-24} \text{ g}$) favorisant la réalisation des réactions chimiques sans altération permanente de l'enzyme (Meeting, 1993). En effet, les réactions chimiques catalysées par des enzymes (réactions enzymatiques) présentent des énergies d'activation plus basses que les réactions non catalysées et, par extension, présentent des taux de réaction plus élevés (Dick et Tabatabai, 1993). Les enzymes peuvent catalyser la vitesse d'une réaction jusqu'à 10^{14} fois (Price et Stevens, 1989).

Les enzymes présentent quatre niveaux structuraux d'agencement des acides aminés qui les composent. La structure primaire est l'agencement séquentiel des acides aminés au sein de l'enzyme. Il s'agit en quelque sorte de la composition de base de l'enzyme. Les structures secondaire et tertiaire réfèrent à l'arrangement tridimensionnel d'une enzyme. Les structures secondaires sont les arrangements réguliers de la structure peptidique. Les principaux arrangements secondaires sont les formes hélice (hélice- α) et feuillet (feuillet- β). D'autres arrangements secondaires moins fréquents peuvent également être rencontrés (« β -turn» et ses onze sous-groupes) (Price et Stevens, 1989). Les structures tertiaires sont les replis de la chaîne d'acides aminés sur elle-même, favorisant la proximité de certaines portions très éloignées de la séquence d'acides aminés. Des régions hydrophobes et hydrophiles au sein de l'enzyme sont alors formées. Les liaisons hydrogènes, les forces électrostatiques, les forces de van der Waals et les forces hydrophobes permettent le maintien de la structure tertiaire d'un enzyme (Price et Stevens, 1989). La structure tertiaire permet la formation des sites particuliers aux réactions enzymatiques (ex. les sites d'activation catalytique). La structure quaternaire constitue l'agencement des

différentes sous-unités dans un enzyme formé de plusieurs sous-unités. Le terme sous-unité réfère à une unité covalente composée d'une ou plusieurs chaînes polypeptidiques liées ensemble par des liens disulphides (Price et Stevens, 1989). Les différentes sous-unités sont maintenues ensemble par des liaisons non covalentes telles que les liaisons hydrogènes, les liaisons hydrophobes, les forces électrostatiques et de van der Waals (Price et Stevens, 1989). La figure 6.1 présente la structure de l'enzyme adénylate kinase. Les flèches représentent les feuillets β et les cylindres les hélices α .

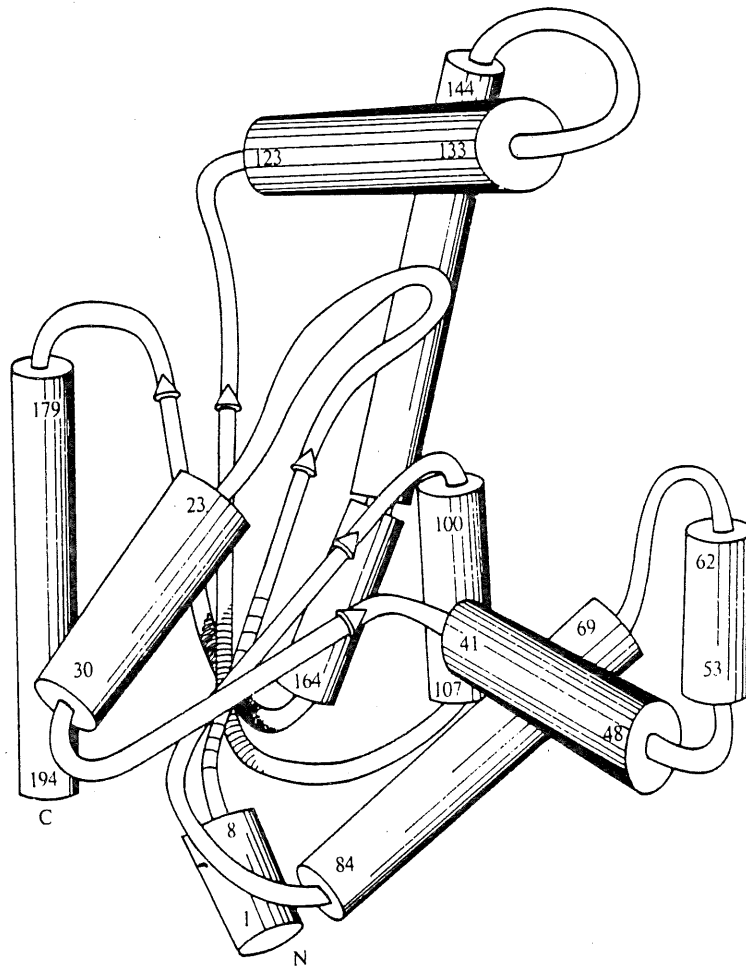


Figure 6.1 Structure moléculaire de l'adénylate kinase (tirée de Price et Stevens, 1988, p. 115).

Les enzymes du sol sont similaires aux enzymes rencontrés dans d'autres systèmes (ex. les enzymes cellulaires humains) par le fait qu'ils sont dépendants du pH, de la force ionique de la solution, de la température et de la présence d'inhibiteurs réactionnels. En effet, une variation d'un ou plusieurs de ces facteurs amène une diminution de la vitesse de la réaction enzymatique. Des conditions extrêmes peuvent même entraîner la dénaturation de l'enzyme. De fait, chaque enzyme possède sa température ou son pH optimal permettant un taux de réaction enzymatique optimal. Price et Stevens (1989), de même que Stryer (1988), discutent des différents types de réactions enzymatiques et de leur régulation, des cinétiques de réactions enzymatiques, des enzymes allostériques, des inhibiteurs (compétitifs, non compétitifs, allostériques), et des mécanismes d'inhibition pouvant affecter les réactions enzymatiques. Notons simplement que la présence d'un premier contaminant ou d'un ion peut freiner la réaction enzymatique de dégradation d'un second contaminant par la compétition entre les deux pour un même site catalytique ou par la liaison de l'inhibiteur avec un site spécifique d'inhibition sur l'enzyme. Par exemple, dans les réactions de synthèse ou plusieurs réactions enzymatiques se succèdent, l'inhibition par le produit final de la séquence enzymatique au niveau des enzymes précurseurs (rétroinhibition ou inhibition «feed-back») permet de contrôler la formation de produit et l'économie d'énergie cellulaire. Par surcroît, la vitesse de dégradation ou de conversion d'un contaminant en un produit moins toxique faisant appel à une cascade enzymatique (plusieurs enzymes et réactions enzymatiques en cause) sera, dans la plupart des cas, fonction de la réaction enzymatique la plus lente.

Les enzymes sont spécifiques à la réaction chimique particulière à laquelle ils participent. De ce fait, la réaction enzymatique est optimale pour le substrat spécifique auquel elle catalyse la transformation et par la structure moléculaire tertiaire du substrat régissant la stérospecificité de l'enzyme (Price et Stevens, 1989). Par exemple, l'enzyme maltase favorise l'hydrolyse du maltose en glucose et l'enzyme cellobiase hydrolyse le cellobiose en glucose, mais non la réaction inverse. La différence entre les deux substrats provient de la nature du maltose qui est un α -glucoside et le cellobiase un β -glucoside (Eivazi et Tabatabai, 1988). Cette spécificité s'applique principalement aux enzymes impliqués dans la biosynthèse de composés. Dans le cas des enzymes du sol, dont la fonction principale est la dégradation de composés (contaminants), la spécificité pour un substrat est plus faible. En fait, il s'agit alors d'une spécificité de liaisons, c'est-à-dire qu'un enzyme

dégradera plusieurs composés présentant une liaison chimique particulière, telle que des liens peptidiques et phosphodiester (Price et Stevens, 1989).

Certains enzymes nécessitent, pour initier et maintenir leurs activités enzymatiques, un composé non protéique nommé cofacteur. Les ions métalliques (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Cu^{2+}) forment un des groupes de cofacteurs fréquemment rencontrés. Par exemple, la carboxypeptidase, enzyme catalysant l'hydrolyse de protéines à partir de leur extrémité carboxylée, a besoin du zinc pour fonctionner. Si le zinc est enlevé de la solution, l'activité enzymatique cesse. L'ajout de zinc permet de rétablir l'activité enzymatique maximale de l'enzyme. Toutefois, l'addition à la solution d'autres ions métalliques permet de rétablir une certaine activité enzymatique. Ces observations suggèrent que le cofacteur se lie directement à la structure de l'enzyme (Price et Stevens, 1989). Toutefois, la réaction enzymatique peut nécessiter la liaison du cofacteur au substrat plutôt qu'à l'enzyme. C'est le cas de la kinase, enzyme catalysant le transfert du groupement γ -phosphoryle de l'ATP vers un accepteur variable, dont le substrat ATP doit, préalablement à l'initiation de la réaction enzymatique, établir un lien avec l'ion magnésium (Stryer, 1988). La seconde classe de cofacteurs en importance se compose des cofacteurs organiques. La plupart de ceux-ci sont des dérivés de la vitamine B. Par exemple, la plupart des carboxylases (enzyme catalysant l'incorporation d'une molécule de CO_2) requièrent une liaison covalente avec la biotine.

Plusieurs enzymes différents peuvent catalyser la même réaction enzymatique. Ces enzymes peuvent différer en termes de séquences d'acides aminés, présenter des modifications covalentes (ex. phosphorylation du groupe hydroxyle des acides aminés sérine) ou des modifications de leur structure tridimensionnelle (structure secondaire ou tertiaire). Ces enzymes sont appelés isoenzymes.

Enfin, les multienzymes sont des protéines ayant plus d'une fonction catalytique au sein de la même protéine (ex. le complexe pyruvate déshydrogénase). De par leurs multiples fonctions enzymatiques, ils sont souvent appelés systèmes enzymatiques. Les multienzymes utilisent fréquemment la rétroinhibition afin de réguler leurs activités enzymatiques (Price et Stevens, 1988).

6.1.2 Les principaux groupes d'enzymes rencontrés dans les sols

Les principaux enzymes du sol sont les hydrolases (catalysant des réactions hydrolytiques), les oxidoréductases (catalysant des réactions d'oxydoréductions), les transférases (catalysant le transfert de groupes fonctionnels) et les lyases (catalysant les réactions d'élimination entraînant la formation d'une double liaison) (Price et Stevens, 1989; Stryer, 1988; Dick et Tabatabai, 1993). L'annexe 3 présente quelques exemples d'enzymes détectés par essais enzymatiques et rencontrés dans les sols.

6.1.3 Les sources d'enzymes

Les microorganismes et les plantes libèrent des enzymes dans le sol. Par exemple, *Bacillus subtilis* libère des ribonucléases et des phosphatases alcalines, *Saccharomyces mellis* présente à la surface de sa paroi cellulaire des pyrophosphatases et des phosphatases acides (Cashel et Freese, 1964; Weimberg et Orton, 1964). Speir et Ross (1978), dans leur étude sur l'activité de la phosphatase dans le sol, ont suggéré que les microorganismes semblent engendrer la majorité de l'activité enzymatique des sols, à cause de la taille de leur biomasse, de leur courte période de vie et de leur haute activité métabolique. Cela leur permettrait de produire et de libérer une plus grande quantité d'enzymes extra cellulaires que les plantes et les animaux. Cependant, plusieurs générations cellulaires sont nécessaires avant l'atteinte d'une activité enzymatique extra cellulaire accrue permanente.

Les plantes peuvent contribuer directement à l'augmentation de l'activité enzymatique dans le sol en excréant des enzymes, en libérant des enzymes lors de leur décomposition, ou indirectement en favorisant la croissance des microorganismes lors de leur décomposition (Dick et Tabatabai, 1993).

La majorité des enzymes introduits dans le sol par les microorganismes ou les racines des plantes sont inhibés par les constituants du sol ou rapidement dégradés par les protéases (qui sont également des enzymes) du sol. Dick *et al.* (1983) ont démontré une inhibition de la phosphatase acide contenue dans un homogénat de racine de maïs (10 mg) de l'ordre de 43 % à 63 % lorsque l'homogénat était mélangé avec un (1) gramme de sol. Dans cette étude, les constituants organiques du sol ont été identifiés comme un des responsables de l'inhibition.

Même si la plupart des enzymes introduits dans les sols deviennent inactifs, un faible pourcentage d'activité enzymatique résiduelle semble se maintenir. Une étude cinétique indique que des complexes entre les particules d'argiles et les enzymes sont formés dans le sol, entraînant une réduction marquée de l'activité enzymatique mais non une élimination complète (Dick et Tabatabai, 1987b).

6.1.4 La présence des enzymes dans le sol

Décrire la présence des enzymes dans le sol implique la description de la localisation des enzymes et de leurs interactions avec les particules du sol (microhabitat) ainsi que le microenvironnement à l'intérieur duquel les enzymes fonctionnent (Burns, 1986).

Plusieurs théories ont été proposées afin d'expliquer la protection que fournissent les particules du sol envers les enzymes extra cellulaires. Les principaux mécanismes de protection sont l'immobilisation et la stabilisation des enzymes par la microencapsulation, la liaison croisée («cross-linking»), la formation de copolymère, l'adsorption, l'absorption («entrapment»), l'échange ionique, l'adsorption couplée à la liaison croisée, et la liaison covalente (Dick et Tabatabai, 1993). La figure 6.2 montre l'immobilisation et la stabilisation enzymatique.

L'adsorption sur des particules de montmorillonite permet de stabiliser les enzymes et de diminuer les attaques microbiennes. Les minéraux kaoliniques favorisent l'adsorption de la trypsine et de la chimotrypsine. La bentonite additionnée d'ion magnésium a présenté des pouvoirs d'adsorption pour la pepsine. Cette adsorption est rapide; plus de 90 % de l'adsorption totale s'étant déroulé après 2 à 3 minutes (Dick et Tabatabai, 1993). D'autres expériences ont permis de montrer que l'adsorption des enzymes sur les particules de sol peut s'accompagner d'un échange cationique. La stabilisation des enzymes du sol peut également provenir de la fraction organique du sol. Des expériences en laboratoire ont suggéré que les enzymes étaient liés à la fraction humique du sol par des liaisons ioniques, hydrogènes ou covalentes (Dick et Tabatabai, 1993).

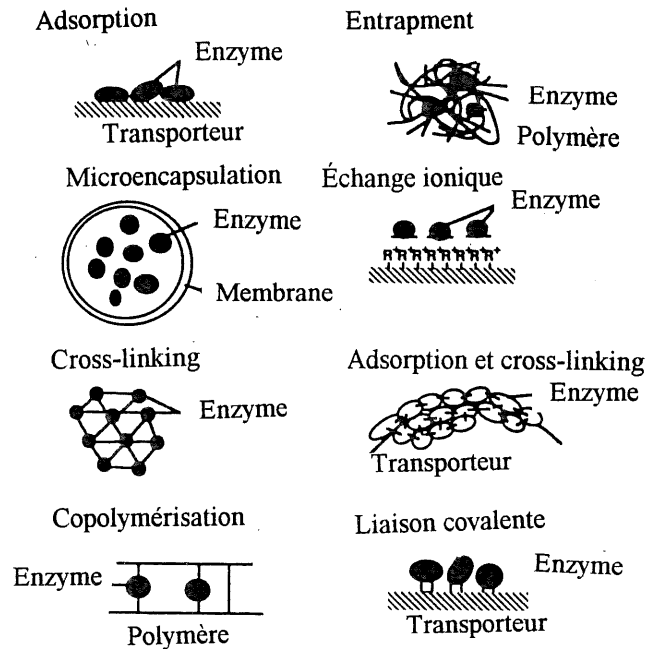


Figure 6.2 L'immobilisation et la stabilisation des enzymes dans les sols (tirée de Dick et Tabatabai, 1993, p. 100)

6.1.5 Les essais enzymatiques

La détection et l'étude de l'activité enzymatique d'un sol nécessitent l'emploi d'essais enzymatiques. Un essai implique l'addition, à une solution de concentration connue de substrat, d'une quantité déterminée du sol à l'étude et la détermination de taux de conversion du substrat en produits réactionnels, sous des conditions contrôlées. Pour élaborer un essai enzymatique efficace, il est impératif de connaître (Dick et Tabatabai, 1993) :

- la stoechiométrie de la réaction catalytique en cause,
- les espèces chimiques autres que le substrat devant être présentes (cofacteur),
- la cinétique de dépendance de la réaction enzymatique à de telles espèces chimiques,
- les conditions optimales de température, de pH et de force ionique,
- une technique rapide et précise de détection de la disparition du substrat ou de l'apparition du produit.

L'un des problèmes les plus difficiles lors de la réalisation d'essais enzymatiques est la distinction entre l'activité enzymatique extra cellulaire et l'activité enzymatique associée aux microorganismes. L'emploi d'un agent antiseptique peut s'avérer une solution efficace dans certains cas (Dick et Tabatabai, 1993).

6.2 La dégradation des contaminants du sol

L'évidence de l'implication des enzymes dans la dégradation de contaminants dans le sol est disséminée dans la littérature. Les études citées dans le présent travail font état principalement de l'augmentation de l'activité enzymatique naturelle du sol par l'ajout de nutriments, amenant une augmentation de l'activité biologique. Les auteurs supposent alors que l'activité enzymatique augmente proportionnellement à l'activité biologique de la biomasse. Il y a ainsi un manque inhérent de spécificité quant à l'étude de l'activité enzymatique puisque l'ajout de nutriments organiques peut entraîner la stabilisation des contaminants, ce qui n'est aucunement reliée à la dégradation mais qui peut influencer sur le taux de disparition des contaminants (Dick et Tabatabai, 1993).

Voici les conclusions de quelques études menées sur la catalyse enzymatique de la dégradation de contaminants dans les sols.

L'application répétée d'un pesticide sur un sol entraîne avec le temps la dégradation de plus en plus rapide du pesticide suivant son application. Sikora et Kaufman (1987) ont rapporté une dégradation accrue pour les insecticides insofenfos et fonofos par l'augmentation de l'activité catalytique d'une phosphatase dans les sols où l'insecticide est appliqué. De plus, Bollag *et al.* (1988) ont démontré l'activité de la peroxydase à partir d'extraits purifiés de sol, permettant ainsi d'évaluer l'activité enzymatique brute du sol. Les extraits produits permettaient ainsi d'évaluer la dégradation du chloroaniline en chlorobenzène, synonyme de la dégradation de l'herbicide phénylamide.

La transformation de composés organiques dans le sol par des enzymes implique différents processus. Par exemple, la phénoloxidase est un enzyme protecteur des sols contre l'accumulation

de contaminants nocifs en catalysant les réactions de dégradation, de polymérisation, de synthèse, d'association et d'incorporation des contaminants au sein des complexes humiques du sol (Dick et Tabatabai, 1993). L'association enzymatique des contaminants aux particules du sol est un phénomène naturel important puisqu'elle contribue au destin (réactivité et persistance) des contaminants dans le sol et la solution du sol. Les tyrosinases, les peroxydases et les laccases de *Rhizoctonia praticola* et *Trametes versicola* peuvent coupler le 2,4-dichlorophénol avec les acides fulviques de la matière organique du sol (Sakar *et al.*, 1988).

Afin d'éviter la perte rapide d'activité enzymatique lors de l'injection d'enzymes dans le sol dans le but de favoriser la dégradation de contaminants, l'immobilisation des enzymes spécifiques sur un support est employée. L'immobilisation peut se faire sur des particules d'argiles, d'humus ou un mélange des deux supports. Quoique l'immobilisation entraîne une diminution de l'activité enzymatique au départ en comparaison avec un extrait non immobilisé, l'activité résiduelle après une plus longue période d'incubation dans le sol demeure plus élevée (Dick et Tabatabai, 1993). L'addition de laccase et de glucose oxydase solubles à une suspension de sol a résulté en une diminution respective de 100 % et 85 % de l'activité enzymatique après 15 jours. Toutefois, l'addition des mêmes enzymes, mais immobilisés sur des particules d'argiles, a entraîné une perte d'activité de seulement 12 % et 25 % pour la même période de temps (Sarkar *et al.*, 1989).

Plusieurs avantages à l'utilisation d'enzymes immobilisés sur un support pour la dégradation de contaminants peuvent être cernés, tels que l'emploi d'enzymes génétiquement transformés n'est pas nécessaire, la réutilisation des enzymes est possible et la compétition avec la microflore indigène est évitée. L'immobilisation sur un support procure également une stabilité contre des températures extrêmes, la protéolyse des protéases de fortes concentrations en contaminants et la présence d'inhibiteurs (Dick et Tabatabai, 1993).

Cependant, l'injection d'enzymes dans le sol pour favoriser la dégradation de contaminants nécessite la présence d'une source d'enzymes rapide et peu coûteuse. Il est possible d'obtenir une grande quantité d'enzymes en utilisant des microorganismes génétiquement améliorés ou non (Dick et Tabatabai, 1993).

6.3 Autres applications

La mesure de l'activité enzymatique par des essais enzymatiques peut être utilisée afin d'évaluer la fertilité d'un sol. Cette fonction des enzymes est toutefois limitée de par la difficulté à relier la fertilité à l'activité enzymatique. En effet, un sol stérile peut afficher pour une courte période de temps une activité enzymatique élevée si le bon mélange de substrat et d'eau est injecté dans le sol (Dick et Tabatabai, 1993).

Les enzymes du sol peuvent être utilisés pour fertiliser un sol grâce à leur pouvoir de catalyse de la formation de composés assimilables par les plantes à partir de fertilisants. Les enzymes peuvent également agir en symbiose avec les plantes (au niveau des racines) et favoriser la production de composés assimilables par les plantes. Par exemple, l'amylase, la cellulase, les protéases, les lipases, les phosphatases et les sulfatases peuvent agir sur les substrats organiques du sol et libérer des éléments minéraux nécessaires aux plantes (Dick et Tabatabai, 1993).

L'activité de plusieurs enzymes du sol peut être utilisée pour évaluer les mécanismes anaérobies et, indirectement, les niveaux d'oxygène dans le sol ainsi que le potentiel redox du sol. L'enzyme déshydrogénase peut utiliser l'oxygène ou d'autres composés comme accepteurs d'électrons, même si la plupart des déshydrogénases sont produites par des microorganismes anaérobies. L'activité de la déshydrogénase peut donc indiquer à la fois un changement dans la population microbienne et une modification du potentiel redox du sol. Ainsi, lorsque la concentration en oxygène diminue dans le sol, l'activité anaérobie augmente parallèlement à une augmentation de l'activité de l'enzyme déshydrogénase. Par contre, une augmentation de l'activité de la déshydrogénase est aussi notée dès qu'un sol est inondé d'eau (apport en oxygène) (Dick et Tabatabai, 1993).

Une autre utilisation des enzymes et des essais enzymatiques vise à évaluer les effets ou impacts de la présence de contaminants dans les sols découlant des pluies acides, de la présence de métaux lourds, de pesticides, de contaminants industriels et de fertilisants agricoles (Dick et Tabatabai, 1993). Par exemple, l'activité des déshydrogénases, des protéases, des phosphatases et des arylsulfatases est inhibée en présence d'une pluie acide simulée de pH 2,7 (Jarvis *et al.*, 1987).

Finalement, les enzymes et les essais enzymatiques peuvent être utilisés pour évaluer l'impact des activités industrielles ou agricoles sur différents sites, la destruction d'organismes pathogènes ou l'enlèvement de la coloration produite par les effluents phénoliques de certaines industries (Dick et Tabatabai, 1993).

CONCLUSION

Cet essai a pour but d'effectuer une revue littéraire des différents mécanismes d'interaction entre les constituants du sol, la solution du sol, les microorganismes et les contaminants par une revue littéraire.

Les mécanismes de migration de l'eau souterraine dans les sols sont bien connus. Les interactions entre les particules du sol et les contaminants présents au sein de la solution du sol ont fait l'objet de recherches sur le terrain et en laboratoire depuis déjà plusieurs années. Ces phénomènes sont également bien connus. Toutefois, l'importance des phénomènes liés aux transformations des contaminants reposant sur la présence des microorganismes, particulièrement les enzymes du sol, demeurent un secteur où plusieurs avenues restent à explorer. Il en va de même pour l'importance de la biomasse sur les phénomènes impliqués dans la migration des contaminants au sein de la solution du sol.

Une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction entre les microorganismes, les enzymes du sol et les contaminants permettra de développer des procédés de dégradation des contaminants présents sur des sites contaminés plus performants, limitant ainsi les coûts associés à la restauration des sites.

RÉFÉRENCES

- Adamson, A.W. (1982) Physical chemistry of surfaces, John Wiley and sons inc., fourth edition, New York, 385 p.
- Alexander, M., Wagenet, R.J., Baveye, P.C., Gannon, J.T., Migelgrin, V., Tan, Y. (1991) Movement of bacteria through soil and aquifer sand. EPA/600/52-91/010, USEPA, Oklahoma, 122 p.
- Alexander, M. (1961) Introduction to soil microbiology. John Wiley and sons inc., New York, 364 p.
- Balkwill, D.L., Ghiorse, W.C. (1985) Characterization of subsurface bacteria associated with two shallow aquifers in Oklahoma. *Appl. Environ. Microbiol.*, n° 50, p. 500-518.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L. (1982) Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall inc., Englewoods Cliffs, New Jersey, 267 p.
- Benefield, L.D., Randall, C.W. (1980) Biological process design for wastewater treatment. Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, New Jersey, 152 p.
- Berner, E.K., Berner, R.A. (1987) The global water cycle. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, É.-U.
- Bjerg, P.L., Rugge, K., Pedersen, J.K., Christensen, T.H. (1995), Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grinsted, Danemark). *Environ. Sci. Technol.*, n° 29, p. 1387-1394.
- Boivin-Jahns, V., Ruimy, R., Biachi, A., Daumas, S., Christen, R. (1996) Bacterial diversity in deep-subsurface clay environment. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 62, n° 9, p. 3405-3412.
- Bollag, J.-M., Che, C.M., Sarkar, J.M., Loll, M.J. (1987) Extraction and purification of a peroxydase from soil. *Soil Biol. Biochem.*, n° 19, p. 61-67.
- Bouwer, E.J., McCarty, P.L. (1984) Modeling of trace organics biotransformation in the subsurface. *Groundwater*, vol. 22, n° 4, p. 433-440.
- Brown, D.S., Combs, G. (1985) A modified Langmiur equation for predicting sorption of methyl-acridinium ion in soils and sediments. *J. Environ. Qual.*, n° 14, p. 195-199.
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C. (1989) Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, n° 19, p. 33-99.
- Burns, R.G. (1986) Interaction of enzymes with soil mineral and organic colloids, in *Interactions of soils minerals with natural organics and microbes*, P. M. Huang et M. Schnitzer edition, SSSA Spec. Public. Serv., s.l., n° 17, p. 429-451.

- Cameron, D.R., Klute, A. (1977) Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resour. Res.* vol. 13, n° 1, p. 183-188.
- Cashel, M., Freese, E. (1964) Excretion of alkaline phosphatase by *Bacillus subtilis*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, n° 16, p. 541-544.
- Chang, H.L., Cohen, L.A. (1995) Model for cometabolic biodegradation of chlorinated organics. *Envir. Sci. Technol.*, n° 29, p. 2357-2367.
- Charbeneau, R.J., Bedient, P.B., Loehr, R.C. (1992) Groundwater remediation. *Water Quality Management Library*, vol. 8, Technomic Publishing Company inc., É.-U., 188 p.
- Coates, J.D., Anderson, R.T., Woodward, J.C., Phillips, E.J.P., Lovley, D.R. (1996) Anaerobic hydrocarbon degradation in petroleum-contaminated harbor sediments under sulfate-reducing and artificially imposed iron-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.* n° 30, p. 2784-2789.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, G.H., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L., Holm, P.E. (1994) Attenuation of landfill leachate pollutant in aquifers, *Critical Rev. in Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 2, p. 119-202.
- Crittenden, J.C., Hutzler, N.J., Geyer, D.G., Oravitz, J.L., Friedman, G. (1986) Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: Model development and parameter sensitivity. *Water Resour. Res.*, vol. 22, n° 13, p. 2059-2067.
- Davidson, J.M., McDougal, J.R. (1973) Experimental and predicted movement of three herbicides in a water-saturated soil. *J. Environ. Qual.*, vol. 2, n° 4, p. 428-433.
- DeJonge, H., Mittelmeijer-Hazeleberg, M.C. (1996) Adsorption of CO₂ and N₂ on soil on soil organics matters: Nature of porosity, surface area and diffusion mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, n° 30, p. 408-413.
- Dick, W.A., Tabatabai, M.A. (1993) Significance and potential uses of soil enzymes, in *Soil microbial ecology*. Marcel Dekker inc., New York, p. 95-127.
- Dick, W.A., Tabatabai, M.A. (1987a) Factors affecting hydrolysis of polyphosphates in soils. *Soil Sci.*, n° 143, p. 97-104.
- Dick, W.A., Tabatabai, M.A. (1987b) Kinetics and activities of phosphatase-clay complexes. *Soil Sci.*, n° 143, p. 5-15.
- Dick, W.A., Juma, N.G., Tabatabai, M.A. (1983) Effects of soils on acid phosphatase and inorganic pyrophosphatase of corn roots. *Soil Sci.*, n° 136, p. 19-25.
- Dobbins, D.C., Aelion, C.M., Pfaender, F. (1992) Subsurface, terrestrial microbial ecology and biodegradation of organic chemicals: a review. *Critical reviews in Environ. Control*, vol. 22, n° 1, p. 67-136.

- Eivazi, F., Tabatabai, M.A. (1988) Glucosidases et galactosidases in soils. *Soil Biol. Biochem.*, n° 20, p. 601-606.
- English, C.W., Loehr, R.C. (1991) Degradations of organics vapors in unsaturated soils. *J. of Hazardous Materials*, n° 28, p. 55-65.
- Favre, H. (1996) Les fondements de la nomenclature de la chimie organique. *Ordre des chimistes du Québec*, Québec, 193 p.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A. (1979) *Groundwater*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 604 p.
- Freifelder, D.H. (1982) *Principles of physical chemistry with applications to the biological sciences*. Jones and Bartlett Publishers inc., 2° édition, Boston, 809 p.
- Gamerding, A.P., Van Rees, K.C.J., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. (1994) Evaluation of in situ columns for characterizing organic contaminant sorption during transport. *Environ. Sci. Technol.*, n° 28, p. 376-382.
- Ghiorse, W.C., Wilson, J.T. (1988) Ecology of the terrestrial subsurface. *Adv. in Appl. Micro.*, n° 33, p. 107-173.
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960) Studies in sorption, part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, n° 163, p. 3973-3993.
- Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (1978) *The chemistry of soil constituents*. John Wiley and Sons, Toronto, 487 p.
- Harter, R.D., Baker, D.E. (1977) Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, n° 41, p. 1077-1080.
- Helma, C., Mersh, V.S., Houk, V.S., Glasbrenner, V., Klein, C., Wenquing, L., Kassie, F., Schulte-Hermann, R., Knasmüller, S. (1996) Comparative evaluation of four bacterial assays for the detection of genotoxic effects of dissolved water phases of aqueous matrices. *Environ. Sci. Technol.*, n° 30, p. 897-907.
- Holtz, R.D., Kovacs, W.D. (1981). *An introduction to geotechnical engineering*. Prentice-Hall inc. New York, 733 p.
- Jarvis, B.W., Lang, G.E., Wilder, R.K. (1987) Arylsulfatase activity in peat exposed to acid precipitation. *Soil Biol. Biochem.*, n° 19 p. 107-109.
- Johnson, R.L., Palmer, C.D., Fish, W. (1989) Subsurface chemical processes in transport and fate of contaminants in the subsurface. EPA/625/4-89/019, USEPA, Cincinnati, p. 41-56.

- Kleinsmith, L.J., Kish, V.M. (1988) Principles of cell biology. Harper and Row Publishers, New York, 796 p.
- Knox, R.C., Sabatini, D.A., Canter, L.W. (1993) Subsurface transport and fate processes. Lewis Publishers, É.-U., 430 p.
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. n° 40, p. 1361.
- Mackay, D.M., Powers, B. (1987) Sorption of hydrophobic chemicals from water: A hypothesis for the particulate concentration effect. Chemosphere, n° 16, p. 745-757.
- Mackay, D.M., Freyberg, D.L., Roberts, P.V., Cherry, J.A. (1986) A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 1. Approach and overview of plume movement. Water Resour. Res., vol. 22, n° 13, p. 2017-2029.
- Matthews, J.E. (1994) Handbook of bioremediation. CRC Press inc., É.-U., 257 p.
- Matthews, J.E., Hasting, I. (1987) Evaluation of toxicity test procedures for screening treatability potential of waste in soil. Toxicity assessment, n° 2, p. 265-281.
- McCarty, P.L., Rittman, B.E., Bouwer, E.J. (1984) Microbial processes affecting chemical transformation in groundwater, in Groundwater Pollution Microbiology. John Wiley and Sons inc., New York, 358 p.
- MEFQ (1996) Problématique des sols et des eaux souterraines contaminés par des produits pétroliers : Sélection des paramètres analytiques. Gouvernement du Québec, ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des laboratoires, Québec, 134 p.
- MEFQ (1995) Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 5, échantillonnage des sols. Gouvernement du Québec, ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des laboratoires, Québec, 72 p.
- MEFQ (1988, révisé en 1996) Lignes directrices d'intervention : Enlèvement de réservoirs souterrains ayant contenu des produits pétroliers. Gouvernement du Québec, ministère de l'Environnement, Direction des substances dangereuses, Québec, 144 p.
- MEFQ (1988, révisé en 1996) Guide standard de caractérisation des terrains contaminés. Gouvernement du Québec, ministère de l'Environnement, Direction des substances dangereuses, Québec, 38 p.
- Miller, C.T., Chang, S.L. (1989) An investigation of desorption hysteresis in subsurface systems. Am. Geophys. Union, 24 octobre, p. 1093.
- Mitchell, J.K. (1976) Fundamentals of soil behavior. John Wiley and Sons inc, New York, 541 p.

- Morgan, P., Watkinson, R.J. (1989) Hydrocarbon degradation in soils and methods for soils biotreatment. CRC Crit. reviews in Biotechnol., vol 8, n° 4, p. 305-333.
- Musy, A. (1991) Physique du sol. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 335 p.
- Nkedi-Kizza, P., Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Hornsby, A.G. (1989) Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ^{45}Ca through soil columns with aqueous and mixed solvent. Environ. Sci. Technol., n° 23, p. 814-820.
- Nyer, E.K. (1993) Practical techniques for groundwater and soil remediation. Lewis Publishers, É. U., 214 p.
- Pelczar, M.-J., Chan, E.C.S., Krieg, N.R. (1986) Microbiology. McGraw-Hill Book company, New York, 918 p.
- Piette, A.C.C., Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.E. (1996) Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of gram-positive soil bacterium. Environ. Sci. Technol., n° 30, 1902-1910.
- Price, N.C., Stevens, L. (1988) Fundamentals of enzymology. Oxford University Press, second edition, New York, 526 p.
- Rao, P.S.C., Hornsby, A.G., Kilcrease, D.P., Nkedi-Kizza, P. (1985) Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: Model development and preliminary evaluation. J. Environ. Qual. vol.14, n°3, p. 376-383.
- Rao, P.S.C., Davidson, J.M. (1979) Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soil. Water Res., n° 13, p. 375-380.
- Roberts, P.V., Goltz, M.N., Summers, R.S., Crittenden, J.C., Nkedi-Kizza, P. (1987) The influence of mass transfer on solute transport in column experiments with an aggregates soil. J. Contam. Hydrol., n° 1, p. 375-393.
- Sabatini, D.A., Austin, T.A. (1991) Characteristic of rhodamine and fluorescein as adsorbing groundwater tracers. Ground Water, vol. 29, n° 3, p. 341-349.
- Sarkar, J.M., Leonowicz, A., Bollag, J.-M. (1989) Immobilization of enzymes on clays and soils. Soil Biol. Biochem., n° 21, 223-230.
- Sarkar, J.M., Malcom, R.L., Bollag, J.-M. (1988) Enzymatic coupling of 2,4-dichlorophenol to stream fulvic acid in the presence of oxidoreductases. Soil Sci. Soc. Am. J., n° 52, p. 688-694.
- Schiewer, S., Volesky, B. (1996) Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. Environ. Sci. Technol., n° 30, p. 2921-2927.

- Scholl, M.A., Harvey, R.W. (1992) Laboratory investigations on the role of sediment surface and groundwater chemistry in transport of bacteria through a contaminated sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, n° 26, p. 1410-1417.
- Scholl, M.A., Mills, A.L., Herman, J.S., Hornberger, G.M. (1990) The influence of mineralogy and solution chemistry on the attachment of bacteria to representative aquifer materials. *J. Contam. Hydrol.*, n° 6, p. 321-336.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P. (1992) *Chimie des milieux aquatiques*. Éditions Masson, Paris, 391 p.
- Sikora, L.J., Kaufman, D.D. (1987) Enzyme activity in soils with accelerated pesticide degradative history. *Agron. Abst.* p.192.
- Speir, T.W., Ross, D.J. (1978) Soil phosphatase and sulfatases, in *Soil enzymes*, R. G. Burns edition, Academic Press, New York, p. 197-250.
- Sposito, G. (1989) *The chemistry of soils*. Oxford Press, New York, 488 p.
- Streitwieser, A. Jr., Heathcock, C.H. (1985) *Introduction to organic chemistry*. MacMillan publishing company, third edition, New York, 1197 p.
- Stryer, L. (1988) *Biochemistry*. W.H. Freeman and company, 3^e édition, New York, 1089 p.
- Suflita, J.M., Sewell, G.W. (1991) *Anaerobic biotransformation of contaminants in the subsurface*. EPA, Oklahoma, 125 p.
- Suflita, J.M. (1989) Microbial ecology and pollutant biodegradation in subsurface ecosystems, In *Transport and fate of contaminants in the subsurface*, EPA, Oklahoma, p. 67-84.
- Sven-Zone, L., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F., Peijnenburg, W.J.G.M. (1996) Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, n° 30, p. 3418-3424.
- Swanson, R.A., Dutt, G.R. (1973) Chemical and physical processes that affect atrazine and distribution in soil systems. *Proc. Soil Science Soc. Am.*, n° 37, p. 872-876.
- Theng, B.G.K. (1982) Clay-polymer interactions: summary and perspectives. *Clays and Clay-minerals*, n° 30, p. 1-10.
- Tursman, J.F., Cork, D.J. (1992) Subsurface contaminant bioremediation engineering. *CRC Crit. reviews in Environ. Control.* vol. 22, n° 1, p. 1-26.
- Van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J. (1976) Mass transfer studies in sorbing porous media I, analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 40, n° 4, p. 473-480.

- Weber, W.J.Jr., McGinley, P.M., Katz, L.E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.*, vol. 25, s.l., p.499-528.
- Weiss, T.H., Mills, A.L., Horneberger, G.M., Herman, J.S. (1995) Effect of bacterial cell shape on transport of bacteria in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, n° 29, p. 1737-1740.
- Wilson, J.T., Lee, M.D., Thomas, J.M., Borden, R.C., Bedient, P.B., Ward, C.H. (1988) Biorestauration of aquifers contaminated with organic compounds. *CRC Crit. reviews in Environ. Control*, vol. 18, n° 1, p. 29-89.
- Wimberg, R., Orton, W.L. (1964) Evidence for an exocellular site for the acid phosphatase of *Saccharomyces mellis*. *J. Bacteriol.*, n° 88, p. 1743-1754.
- Wolfe, N.L., Metwally, M.E., Mofteh, A.E. (1989) Hydrolytic transformations of organic chemicals in the environment in reaction and movement of organics chemicals in soils. *Soil Science of America*, special publications n° 22, p. 229-242.
- Yin, Y., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F. (1997) Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environ. Sci. Technol.*, n° 30, p. 496-503.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P. (1992) Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, New York, 327 p.
- Yong, R.N., Rao, S.M. (1991) Mechanistic evaluation of mitigation of petroleum hydrocarbon contamination of soil medium. *Can. Geotech. J.*, vol. 28, n° 1, p. 84-91.

ANNEXE 1

ÉNERGIE D'INTERACTIONS

Modèle de la double couche

Le modèle de la double couche, développé par Gouy-Chapman, permet d'évaluer le potentiel électrique moyen (ψ) en fonction de la distance le séparant de la surface de la particule chargée. Basées sur l'équation de Poisson-Boltzmann, les interactions régies par la loi de Coulomb entre les particules chargées et les ions en solution en fonction de la distance (x) de la particule s'expriment par l'équation suivante :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_i z_i \exp \left(\frac{-z_i \epsilon \psi}{\kappa T} \right)$$

où n_i , z_i , ϵ , κ , ϵ et T représentent respectivement la concentration de la i ème espèce ionique en solution, la valence de cet i ème espèce ionique, la charge électrique, le constante de Boltzmann, la constante diélectrique et la température.

Par certaines modifications mathématiques, il est possible d'établir la distribution des cations à n'importe quelle distance de la particule par l'équation suivante (Yong *et al.*, 1992) :

$$n_+ = n_i \left(\coth \frac{x}{2} \sqrt{\frac{8\pi z_i^2 \epsilon^2 n_i}{\epsilon \kappa T}} \right)^2$$

Énergie d'interactions

Deux modèles permettent d'évaluer d'une façon théorique l'énergie impliquée dans les interactions entre les ions, les molécules dissoutes, les particules du sol et les charges à la surface des particules.

Le premier modèle repose sur la théorie de la double couche diffuse et la répartition des molécules dans les plans intérieurs et extérieurs de Helmholtz au sein de la couche de Stern élaborée par Grahame (Grahame, 1947). La figure A présente les deux plans de Helmholtz.

Les deux types d'arrangement montrent tout d'abord l'interaction entre les ions hydratés et la surface électrique de la particule à travers une couche de molécule d'eau (A) et l'interaction

directe entre les ions et la surface, résultant en une hydratation partielle des ions (Yong *et al.*, 1992). Ces arrangements ne sont pas exclusifs. En réalité, une combinaison des deux phénomènes se produit à la surface d'une particule.

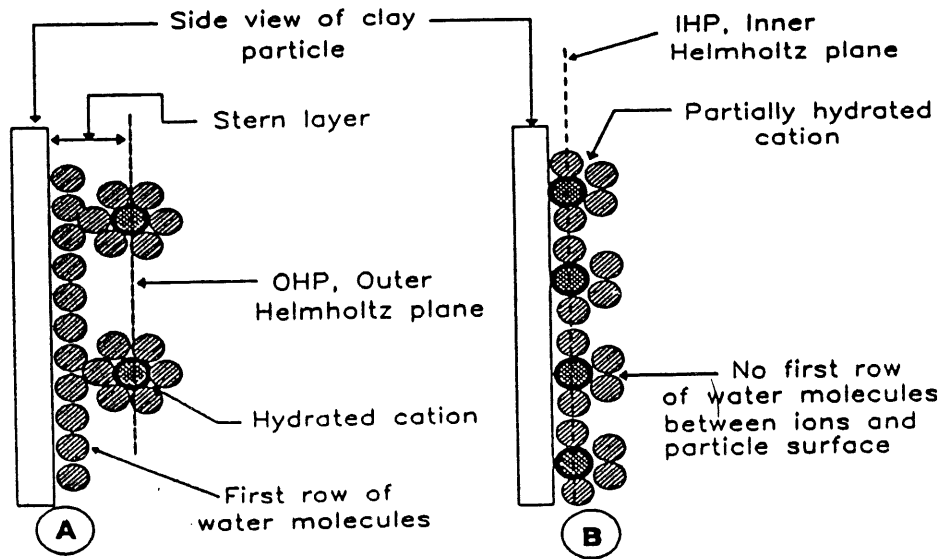


Figure A Arrangement ioniques à l'interface eau/particules (Yong *et al.*, 1992, p.103)

L'énergie d'interaction dans le plan intérieur de Helmholtz (E_{ih}) s'obtient directement à partir des forces électriques s'établissant entre les charges négatives à la surface de la particule et les cations présents, selon les forces de Coulomb :

$$E_{ih} = E_c = \frac{z_i e^2}{\epsilon R}$$

où E_c représente l'énergie d'interaction de Coulomb et R la distance entre le centre de l'ion «i» et les sites de charge négative de la molécule.

L'énergie d'interaction dans le plan extérieur de Helmholtz, E_{oh} , résulte de la somme des forces entre les différentes molécules en jeu, soit les forces de Coulomb (E_c), les interactions ion-dipôle (E_{id}), dipôle-dipôle (E_{dd}) et dipôle-site (E_{ds}). Ainsi (Yong *et al.*, 1992),

$$E_{oh} = \frac{z_i \varepsilon^2}{\epsilon R} + \frac{\mu \varepsilon}{\epsilon R^2} \left(1 - \frac{D_n \mu^2}{\epsilon R^3} \right) + \frac{\mu \varepsilon}{\epsilon r_i^2}$$

où μ représente le moment dipolaire de la molécule d'eau ($1,8 \times 10^{-10}$ esu cm), r la somme des rayons de l'ion et de la molécule d'eau et D_n un facteur géométrique associé au nombre de molécules d'eau hydratant un ion (0,334 pour 3 molécules d'eau et 1,188 pour 6 molécules).

Le second modèle (Verwey et Overbeek, 1948), DLVO (Desjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), évalue les phénomènes d'énergie d'attraction et de répulsion à distance entre les particules du sol régis par les forces de Van der Waals. En fait, le modèle reconnaît que le développement des forces entre les particules du sol, ou les agrégats de particules, dépend de la nature des charges électriques en surface, de la composition chimique de la solution du sol, du mode d'interaction entre les particules du sol et la distance entre les particules. Les trois principaux modes d'interaction entre particules sont représentés à la figure B.

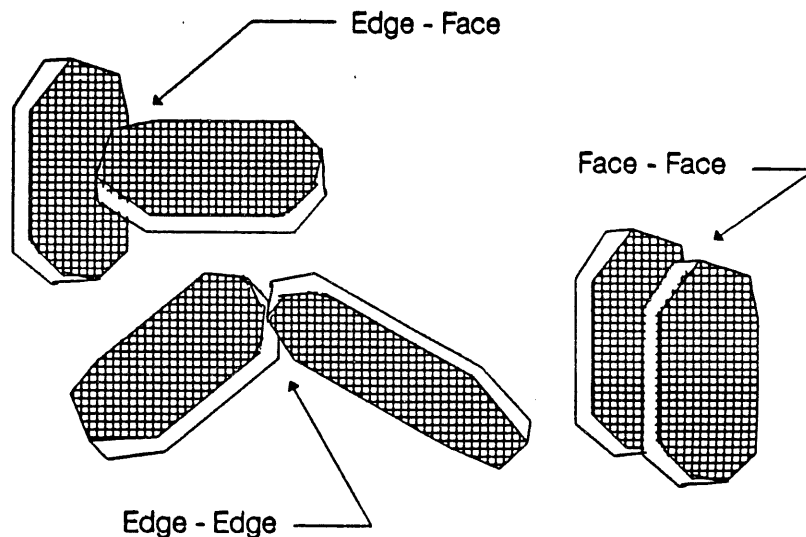


Figure B Configurations particulières pour le calcul de l'énergie interparticulaire (Yong *et al.*, 1992, p.107)

L'énergie maximale développée peut être évaluée en utilisant le modèle mathématique, découlant des forces de Van der Waals, donné par Flegmann (Flegmann *et al.*, 1969) et repris par Tong (Yong *et al.*, 1992).

- Flegmann, A.W., Goodwin, J.W., Ohewill, R.H. (1969) Rheological studies on kaonilite suspensions. Proc. Brit. Ceramic. Soc., p. 31-44.
- Grahame, D.C. (1947) The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Rev., vol.41, p. 31-44.
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G. (1948) Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier Scientific Publishing co., New York, 227 p.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P. (1992) Principles of contaminant transport in soils. Elseiver, New York, 327 p.

ANNEXE 2

REVUE DES RÉACTIONS DE BIODÉGRADATION ET EXEMPLES DE BIODÉGRADATION DE CONTAMINANTS EN ZONES VIERGE ET CONTAMINÉE

Tiré de Knox *et al.* (1993).

Table 4.4 Types, Numbers, and Activities of Organisms in Pristine Subsurface Samples

Location and Site Description	Type of Sample	Depth	Findings ^a	Reference
Saskatchewan, Canada	Groundwater from iron-bearing formations	Various depths	Diverse types of iron-depositing bacteria present in wells and cultures	Cullimore and McCann, 1977
Montana, U.S.	Groundwater from Madison limestone	10–263 and 1264–1752 m	Total counts $\approx 10^3$ /mL Sulfate-reducing bacteria present	Dockins et al., 1980; Olson et al., 1981
Fulda Valley, Germany	Groundwater from sandy and gravelly sediments	3–6 m	Total counts 10^6 – 10^7 /mL [14 C] glucose uptake correlated with C.O.D. and D.O.	Marxsen, 1981a
West Neidersachsen, Germany	Unsaturated and saturated zone sediments	10–90 m	Viable counts 10^3 – 10^6 /g 11 physiological groups of bacteria detected	Hoos and Schweisfurth, 1982
Marmot, Basin, Alberta, Canada	Groundwater	1.5 m	Total counts 10^5 – 10^6 /mL Viable counts 10^3 – 10^7 /mL [14 C] ignocellulose degraded	Ladd et al., 1982
Southern Arizona U.S.	Groundwater	Various depths	Viable counts $\approx 10^3$ /mL Aerobic bacteria isolated	Stetzenbach and Sinclair, 1983
Segeberger Forest, northern Germany	Groundwater and sandy aquifer sediments	5–31.5 m	Enrichment of diverse bacteria, fungi, protozoa Total counts 10^6 – 10^7 /g Viable counts 10^3 – 10^4 /g	Hirsch and Rades-Rohkohl, 1983; Rades-Rohkohl and Hirsch, 1985
Fort Polk, Louisiana, U.S.	Unsaturated and saturated sandy and clayey sediments	1.2–6.7 m	Total counts 10^6 – 10^7 /mL Viable counts 10^2 – 10^5 /g Bacteria observed by TEM Phospholipid 0.90–5.5 nmol/g Muramic acid 2.0–11.3 nmol/g Toluene, styrene degraded in microcosms	Ghiorse and Balkwill, 1983; Wilson et al., 1983b; White et al., 1983a,b; Balkwill and Ghiorse, 1985
Bucatanua aquifer near Pensacola, U.S.	Clayey sediment	410 m	Phospholipid 0.52 nmol/g Muramic acid 0.62 nmol/g Ratio higher in PHB and uronic acid/muramic acid than surface sediments	White et al., 1983a,b
Williamsburg and Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	Groundwater	3–3.35 m	Total counts 10^6 /mL Viable counts 10^1 – 10^5 /g 14 C-glucose, -amino acids -benzoate mineralized	Larson and Ventullo, 1983; Ventullo and Larson, 1985
Butler and Dayton, Ohio, U.S.	Groundwater	10 and 12 m	Total counts 10^4 – 10^5 /mL Viable counts 10^2 – 10^4 /mL 14 C-glucose, -amino acids mineralized	Ventullo and Larson, 1985

Table 4.4 (Continued)

Location and Site Description	Type of Sample	Depth	Findings ^a	Reference
Pickett and Lula, Oklahoma, U.S.	Unsaturated and saturated sandy, clayey sediments	1.2–8.0 m	Total counts 10^6 – 10^7 /g Viable counts 10^3 – 10^6 /g ATP and other biomass and activity estimates decreased with depth in unsaturated zone, but varied in saturated zone Protozoa and fungi detected in some samples Bacterial colony diversity decreased with depth PHB-containing cells observed in saturated zone by TEM Toluene degraded rapidly, chlorobenzene slowly in microcosms Plasmids found in 2–8% of isolates	Wilson et al., 1983a; Bengtsson, 1984; Ghiorse and Balkwill, 1984, 1985 Balkwill and Ghiorse, 1985a,b; Webster et al., 1985; Sinclair and Ghiorse, 1987; Bone and Balkwill, 1986, 1988; Wilson, J.T. et al., 1986; Beloin et al., 1988; Ogunseitan et al., 1987; Thorn and Ventullo, 1988
Kaiserslautern, Germany	Unsaturated sandstone rock over coal deposit	2–405 m	Viable counts decreased with depth No viable counts at 24–343 m, 10^3 /g at 405 coal layer	Weirich and Schweisfurth, 1983
Maryland, U.S.	Coastal plain sediments interbedded clay, silt, sand	14–182 m	Total counts 10^4 – 10^8 /g Viable counts 10^3 – 10^6 /g Methanogenic and sulfate-reducing bacteria found in <40% of samples Heterotrophic bacteria may be a source of CO ₂	Chapelle et al., 1987
Nemaha County, Kansas, U.S.	Clayey, sandy, and gravelly sediments in glacial buried-valley aquifers	26–86 m	Total counts 10^6 – 10^7 /g Viable counts $<10^2$ – 10^7 Protozoa found in very permeable layers	Sinclair et al., 1987

Source: Ghiorse and Wilson, 1988.

^a Abbreviations: C.O.D., chemical oxygen demand; D.O., dissolve oxygen; TEM, transmission electron microscopy; PHB, poly- β -hydroxybutyrate.

Table 4.5 Types, Numbers, and Activities of Organisms in Subsurface Samples from Contaminated Sites

Location and Site Description	Type of Sample	Depth	Findings ^a	Reference
Sewage injection well Magothy aquifer, Bay Park, NY, U.S.	Groundwater	127–146 m	Viable counts 10^2 – 10 /ml Numbers of anaerobic and facultative bacteria declined with distance from injection well	Godsy and Ehrlich, 1978
Organically polluted and unpolluted sandy, gravelly aquifer, Fulda Valley, Germany	Groundwater	3 m	Total counts 10^6 – 10^7 /ml [^{14}C] glucose uptake highest in oxygenated part of contaminated zones >90% bacteria attached to particles	Marxsen, 1981b
Hydrocarbon-polluted well, Shilo, Manitoba, Canada	Groundwater	27–32 m	Viable counts 10^1 – 10^5 /ml Seasonal variation in microbial numbers depending on D.O. and hydrocarbon concentration	Cullimore, 1983
Reclaimed coal strip mine, Canmore, Alberta, Canada	Groundwater	2–12 m	Total counts $\sim 10^5$ /ml Viable counts 10^2 – 10^4 /ml Seasonal variation in microbial population depended on flow	Wallis and Ladd, 1983
Creosote waste site, St. Louis Park, MN, U.S.	Groundwater from contaminated and uncontaminated zone	0–30 m	Total counts 10^6 – 10^7 /ml Viable counts 0– 10^3 /ml Diverse anaerobic bacteria detected Methanogens only in contaminated zone	Ehrlich et al., 1982, 1983
Creosote waste site, Conroe, TX, U.S.	Unsaturated and saturated sediments contaminated and uncontaminated zones	2.0–9.0 m	Total counts 10^6 – 10^7 /g Viable counts $<10^2$ – 10^5 /g INT reducers 10^5 – 10^6 /g ATP 0.01–0.17 ng/g Lower ratios of glycerol teichoic acid/phospholipid and PHB/phospholipid in contaminated zone Bacteria observed by TEM Rapid degradation of hydrocarbons at margin of waste plume 19% of isolates contained plasmids	Wilson, J.T. et al., 1985a, 1986; Smith et al., 1985; Webster et al., 1985; Ogunseitan et al., 1987
Sewage-contaminated aquifer, Cape Cod, MA, U.S.	Groundwater and sand and gravel sediments	5–40 m	Total counts declined from 10^7 to 10^5 /ml and [^{14}C] glucose uptake rate declined with distance from infiltration beds $\approx 60\%$ attached in contaminated zone; $\approx 95\%$ attached in uncontaminated zone Estimated generation times 16–139 h	Harvey et al., 1984; Harvey and George, 1986, 1987
Sewage polluted aquifer, Templeton, New Zealand	Groundwater from glacial outwash gravel formation	12–24 m	10% of phreatic crustaceans contained sewage-derived bacteria in guts	Sinton, 1984

Table 4.5 (Continued)

Location and Site Description	Type of Sample	Depth	Findings ^a	Reference
Confined aquifers, Lincoln and Norfolk Counties, England	Limestone, glacial sand, and chalk cores from unsaturated and saturated zones	3–50 m	Viable counts of aerobic and anaerobic bacteria 10^3 – 10^5 /ml Dentrifying bacteria found in enrichment cultures of most samples Presence of bacteria in chalk related to occurrence of fissures	Foster et al., 1985
Chalk aquifer affected by landfill contamination, England	Core samples from unsaturated and saturated zones in uncontaminated regions beneath landfills	2–35 m	Total counts 10^5 – 10^8 /g Viable counts $<10^2$ – 10^7 /g Bacteria unevenly distributed in depth profile Highest densities at interfaces	Towler et al., 1985
Groundwater treatment system southwest Germany	Hydrocarbon-polluted groundwater		Total counts 10^5 – 10^7 /g Viable counts 10^4 – 10^5 /ml Diverse bacteria detected at low population density Differences in metabolic activity of bacteria in polluted and nonpolluted zones	Dott et al., 1984; Frank and Dott, 1985
Septic tank tile field, Williamsburg and Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	Surface and subsurface soil	1.2–3.0 m	Aerobic and anerobic ^{14}C mineralization rates lower in subsurface than in surface soil Denitrification observed	Ward, 1985
Underground Iron and manganese removal system, Germany	Loose rock aquifer material from aerated and untreated zones	0.5–1.8 m	Viable counts 10^0 – 10^6 /g Diverse bacterial populations in both serated and untreated zones	Gottfreund et al., 1985a–c

Source: Ghiorse and Wilson, 1988.

^a Abbreviations: D.O., dissolved oxygen; INT, 2-(*p*-iodophenyl)-3-(*p*-nitrophenyl)-5-phenyltertrazolium chloride; PHB, poly- β -hydroxybutyrate; TEM, transmission electron microscopy.

Table 4.6 Selected Subsuface Processes Mediated by Microorganisms

Metabolic Process	Oxygen Requirement	Reference
I. Biodegradation of Organic Pollutants		
a. Petroleum hydrocarbons	Aerobic	Jamison, et al., 1975 Lee and Ward, 1985 McCarty et al., 1984 Raymond et al., 1976 Roberts et al., 1980 Wilson et al., 1983 Wilson et al., 1985
b. Alkylpyridines	Aerobic/anaerobic	Rogers et al., 1985
c. Creosote chemicals	Aerobic/anaerobic	Ehrlich et al., 1983 Smolenski and Suflita, 1987 Wilson et al., 1985
d. Coal gasification products	Aerobic	Humenick et al., 1982
e. Sewage effluent	Aerobic	Aulenbach et al., 1975 Godsey and Ehrlich, 1978 Harvey et al., 1984
f. Halogenated organic compounds	Aerobic/anaerobic	Gibson and Suflita, 1986 McCarty et al., 1984 Suflita and Gibson, 1985 Suflita and Miller, 1985 Ward, 1985 Wilson et al., 1983 Wood et al., 1985
g. Nitrilotriacetate (NTA)	Aerobic/anaerobic	Ventullo and Larson, 1985, Ward, 1985
h. Pesticides	Aerobic/anaerobic	Gibson and Suflita, 1986 Suflita and Gibson, 1985 Ventullo and Larson, 1985 Ward, 1985
II. Nitrification	Aerobic	Barcelona and Naymic, 1984 Idelovitch and Michail, 1980 Preul, 1966

Table 4.6 (Continued)

Metabolic Process	Oxygen Requirement	Reference
III. Denitrification	Anaerobic	Ehrlich et al., 1983 Lind, 1975 Ward, 1985
IV. Sulfur oxidation	Aerobic	Olson et al., 1981
V. Sulfur reduction	Anaerobic	Beeman and Suflita, 1987 Bastin, 1926 Hvid-Hansen, 1951 Jacks, 1977 Olson et al., 1981 van Beek et al., 1962
VI. Iron oxidation	Aerobic	Olson et al., 1981 Hallburg and Martinell, 1976
VII. Iron reduction	Aerobic	Godsey and Ehrlich, 1978 Ehrlich et al., 1983
VIII. Manganese oxidation	Aerobic	Hallburg and Martinell, 1976
IX. Methanogenesis	Anaerobic	Beeman and Suflita, 1987 Belyaev and Ivanov, 1983 Davis, 1967 Gibson and Suflita, 1986 Godsey and Ehrlich, 1978 Suflita and Miller, 1985 van Beek et al., 1962

Source: Suflita, 1989a.

Table 4.11 Biodegradation of Various Organic Compounds in Subsurface Material from Pristine Sites

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
Common Metabolites				
Arginine	Oxygen	Groundwater from 10–12 m in monitoring well in gravel aquifers, Hamilton and Dayton, OH, U.S.	Normalized to 10 ⁷ cells/ml groundwater 27–130/week 36–45/week 120–300/week	Ventullo and Larson, 1985
Glucose Glutamate Glutamic acid	Oxygen	Groundwater from shallow soils under a subalpine forest in Marmot Basin, Alberta, Canada	Normalized to 10 ⁷ /ml groundwater, 61–200/week 3.8/week 115/week	Ladd et al., 1982
Glycolate Phenylalanine Volatile fatty acids acetic, propionic, butyric	Oxygen	Chalk form 10 m below water table, Ingram, Suffolk, England	0.3/week, no evidence of adaptation after 50 days	Kiene and Capone, 1986
Halogenated hydrocarbons				
Bromodichloro-methane	Oxygen	Sandy clay just above the water table at Lula, OK, U.S.	Not detected, <0.03–0.02/week	Wilson et al., 1983a
Bromoform	Oxygen	Sand water table aquifer on Borden Air Force Base, Ontario, Canada	0.02/week, field experiment	Roberts et al., 1986
Carbon tetrachloride	Oxygen	Sand water table aquifer on Borden Air Force Base, Ontario, Canada	Not detected in 2 years, <0.002/week, field experiment	Barker et al., 1983a,b
Chlorobenzene	Oxygen	Sandy clay just above and within a water table aquifer at Fort Polk, LA and Pickett, OK, U. S. Sandy clay within a shallow water table aquifer at Lula, OK, U.S. Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 3–5 m deep Sand and gravel in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.5–6.7 m	<0.01/week, not greater than abiotic control Not detected, <0.01–0.05/week Not detected in 7 months, <0.009/week 0.06–0.02/week	Wilson et al., 1983a,b Wilson et al., 1986
1,2-Dibromoethane (ethylene dibromide)	Oxygen	Sand and sandy clay in and just above a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S.	Not detected, <0.03/week	Wilson et al., 1983a

Table 4.11 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
		Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	7/week	Aelion et al., 1987
		Sandy clay just above and within a water table aquifer at Fort Polk, LA, U.S.	Not detected, <0.012/week	Wilson et al., 1983a,b
		Sandy clay just above and within a water table aquifer at Pickett, OK, U.S.	Not detected <0.012/week	
		Sand water table aquifer on Borden Air Base, Ontario, Canada	0.03/week in field experiment, locally degradation was rapid and extensive	Roberts et al., 1986
1,1-Dichloroethylene	Carbonate	Muck from Florida Everglades, U.S.	0.03–0.06/week, $K_m=4$ mg/L	Barrio-Lage et al., 1986
cis-1,2-Dichloroethylene	Carbonate	Muck from Florida Everglades, U.S.	0.01–0.06/week, $K_m=5$ mg/L	
trans-1,2-Dichloroethylene	Carbonate	Muck from Florida Everglades, U.S.	0.03–0.04/week, $K_m=3$ mg/L	
Hexachloroethane	Oxygen	Sand water table aquifer on Borden Air Base, Ontario, Canada	0.1/week, field scale	Criddle et al., 1986
Tetrachloroethylene (perchloroethylene)	Oxygen	Sand water table aquifer on Borden Air Base, Ontario, Canada	Not detected in 2 years, <0.0009/week, field experiment	Roberts et al., 1986
		Sandy clay just above the water table at Fort Polk, LA, U.S.	0.009–0.002/week, not greater than abiotic control	Wilson et al., 1983a,b
Tetrachloroethylene (perchloroethylene) (continued)		Sand just above and within a water table aquifer at Pickett, OK, U.S.	0.01/week, not greater than abiotic control	
		Sandy clay just within a shallow water table at Lula, OK, U.S.	Not detected, <0.03/week	
1,2,4-Trichlorobenzene	Oxygen	Sand in shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	No adaption in microcosms after 7 months, <0.01/week	Aelion et al., 1987
1,1,1-Trichloroethane	Oxygen	Sandy clay just above and within a water table aquifer at Fort Polk, LA and Pickett, OK, U.S.	Not detected, <0.01/week	Wilson et al., 1983b
		Sandy clay and sand just above the water table and in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S.	Not detected, <0.05/week	
Trichloroethylene	Oxygen	Sandy clay just above and within a water table aquifer at Fort Polk, LA and Pickett, OK, U. S.	Not detected, <0.01/week	Wilson et al., 1983a,b
Phenols				
m-Aminophenol	Oxygen	Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	0.3–0.5/week	Aelion et al., 1987

Table 4.11 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
2-Chlorophenol	Oxygen	Shallow water table aquifer near Pickett, OK, U.S.	50–100 µg/l disappeared in effluent of column microcosm in 2 weeks	Suflita and Miller, 1985
<i>p</i> -Chlorophenol	Oxygen	Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	3.3/week	Aelion et al., 1987
<i>m</i> -Cresol	Oxygen	Sandy clay, and gravel just above and within a water table at Lula, OK, U.S.	2.4–17/week	Dobbins and Pfaender, 1987
		Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	0.5/week	Aelion et al., 1987
2,4-Dichlorophenol	Oxygen	Shallow water table aquifer near Pickett, OK, U.S.	50–100 µg/L disappeared in effluent of column microcosm in 2 weeks	Suflita and Miller, 1985
<i>p</i> -Nitrophenol	Oxygen	Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S.	<0.005/week; at 0.5 µg/liter, no adaptation in 90 days; <1.6 µg/liter, adaptation in 7–42 days	Aelion et al., 1987
Phenol	Oxygen	Shallow water table aquifer near Pickett, OK, U.S.	50–100 µg/liter disappeared in effluent of column microcosm in 2 weeks	Suflita and Miller, 1985
		Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	18/week	Aelion et al., 1987

Table 4.11 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
2,4,6-Trichlorophenol	Oxygen	Shallow water table aquifer near Pickett, OK, U.S.	50–100 µg/liter disappeared in effluent of column microcosm in 2 weeks	Suflita and Miller, 1985
Petroleum-derived hydrocarbons				
Acenaphthene	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.03/week	Wilson et al., 1985a
Benzene	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.03/week	Wilson, J.T., et al., 1986
		Sand in water table aquifer in Borden Air Base, Ontario, Canada	0.1/week in laboratory, 0.2 mg/L-week in field	Barker and Patrick, 1986
		Sand just below the water table in a terrace of the South Canadian River in Norman, OK, U.S.	0.2/week	Mahadevaiah and Miller, 1986
Dibenzofuran	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.1/week	Wilson et al., 1985a
Ethylbenzene	Oxygen	Just below the water table in a terrace of the South Canadian River at Norman, OK, U.S.	0.2/week	Mahadevaiah and Miller, 1986
Fluorene	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.1/week	Wilson et al., 1985a
2-Methylnaphthalene	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.1/week	
Naphthalene	Oxygen			
Styrene	Oxygen	Sand and sandy clay just above and within the water table aquifer at Pickett, OK, U.S.	0.02–0.04/week	
Styrene	Oxygen	Sandy clay just within a shallow water table aquifer at Fort Polk, LA, U.S.	0.1/week	Wilson et al., 1983a,b
Toluene	Oxygen	Sand just above the water table at Pickett, OK, U.S.	0.009 (abiotic)–0.52/week	
		Sand and sandy clay just above and within the water table aquifer at Lula, OK, U.S.	>2.5/week	
		Gravel in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S.	Not detected, <0.01/week	Wilson, J.T. et al., 1986
		Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.5 m deep	3/week	
		Sand in water table aquifer on Borden Air Base, Ontario, Canada	0.1/week in laboratory, 0.3 mg/L-week in field	Barker and Patrick, 1985
		Sandy clay just above and within a shallow water table aquifer at Fort Polk, LA, U.S.	0.03/week, not greater than abiotic control	Wilson et al., 1983b

Table 4.11 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
Toluene (continued)		Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	0.04/week, not greater than abiotic control	Wilson, J.T. et al., 1986
		Sand just below the water table in a terrace of the South Canadian River at Norman, OK, U.S.	0.2/week, adaptation occurred in 2–4 weeks	Mahadevaiah and Miller, 1986
<i>o</i> -Xylene	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.03/week	Wilson, J.T. et al., 1986
		Sand just below the water table in a terrace of the South Canadian River at Norman, OK, U.S.	0.2/week	Mahadevaiah and Miller, 1986
<i>m</i> -Xylene	Oxygen	Sand in water table aquifer on Borden Air Base, Ontario, Canada	0.2/week in laboratory, 0.4 mg/L-week in field	Barker and Patrick, 1985
		Sand in shallow water table aquifer in Conroe, TX, U.S.	Not detected, <0.05/week	Wilson, J.T. et al., 1986
		Sand just below the water table in a terrace of the South Canadian River at Norman, OK, U.S.	0.2/week	Mahadevaiah and Miller, 1986
<i>p</i> -Xylene	Oxygen	Sand in water table on Borden Air Base, Ontario, Canada	0.3 mg/L-week in field	Barker and Patrick, 1985
		Sand just below the water table in a terrace of the South Canadian River at Norman, OK, U.S.	0.2/week	Mahadevaiah and Miller, 1986
		Sand in water table on Borden Air Base, Ontario, Canada	0.2/week in laboratory, 0.4 mg/liter-week in field	Barker and Patrick, 1985
Miscellaneous				
Aniline	Oxygen	Sand in a shallow confined aquifer at Lula, OK, U.S., 5.0 m deep	0.4–1.3/week	Aelion et al., 1987
Methanol	Oxygen	Sandy unsaturated material in PA, U.S.	40–46 mg/L-week	Novak et al., 1985
	Sulfate	Very shallow water table aquifer, black to gray marl soil in NY, U.S.	Lag for 30 days, then 20 mg/L-week	
	No oxygen, no nitrate little sulfate	Saturated sand and silty clay in VA, U.S.	6–16 mg/L-week	
Nitriloacetic acid	Carbonate	Anaerobic sands from the floodplain of the South Canadian River in Byers, OK, U.S.	4 mg/L-week	Dunlap et al., 1972
Tertiary butyl alcohol	Sulfate	Very shallow water table aquifer, black to gray marl soil in NY, U.S.	<0.02/week	Novak et al., 1985
	Oxygen	Sand unsaturated soil in PA, U.S.	4–12 mg/L-week	
	Oxygen depleted	Sandy unsaturated material in PA, U.S.	4 mg/L-week	

Source: Ghiorse and Wilson, 1988.

Table 4.12 Biodegradation of Various Organic Compounds in Subsurface Material from Contaminated Sites

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
Common Metabolites				
Acetate	Oxygen	Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	14/week	Ward, 1985
Acetate	Nitrate	Shallow water table aquifer near domestic septic tile field and garden soil, Williamsburg, Ontario, Canada	8/week 84/week	
Benzoic acid (ring and carboxyl)	Oxygen	Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	6–30/week	Ward, 1985
Glucose	Nitrate	Shallow water table aquifer near domestic septic tile field and garden soil, Williamsburg, Ontario, Canada	4.5/week 94/week	
Glucose	Oxygen	Garden soil, Williamsburg, Ontario, Canada	25/week	Ward, 1985
		Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	8.6/week	
Glutamic acid	Oxygen	Shallow water table aquifer near domestic septic tile field and garden soil, Williamsburg, Ontario, Canada	6–7/week 47/week	
		Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	16/week	
Glutamic acid	Nitrate	Garden soil, Williamsburg, Ontario, Canada	69/week	
		Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	69/week	
Stearic acid	Oxygen	Shallow water table aquifer near domestic septic tile field and garden soil, Williamsburg, Ontario, Canada	0.34/week	
Stearic acid	Nitrate	Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	1.3/week	
Volatile fatty acids (acetic, propionic, butyric)	Oxygen	Chalk from 10 m below the water table, Ingram, Suffolk, England	1.0/week, no evidence of adaptation after 30 days	Kiene and Capone, 1986

Table 4.12 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
Halogenated hydrocarbons				
Bromoform, chloroform, chlorodibromomethane	Carbonate	Confined aquifer injected with treated municipal wastewater, Palo Alto Baylands, CA, U.S.	0.2/week	Roberts et al., 1982
1,2-Dibromoethane (EDB)	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	99% removed in 16 weeks	Wilson, B.H. et al., 1986
1,2-Dichlorobenzene	Oxygen	Field site on banks of Glatt River in Switzerland	1/week, exposed to 0.3 µg/L; 270/week, after acclimation to 30 µg/L	Kuhn et al., 1985
Dichlorobromomethane	Carbonate	Confined aquifer injected with treated municipal wastewater, Palo Alto Baylands, CA, U.S.	0.2/week	Roberts et al., 1982
1,1,1-Dichloroethane	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	77–99% removed in 16–40 weeks	Wilson, B.H. et al., 1986
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethane	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	87% removed in 40 weeks	
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	99% removed in 3 months	Gibson and Suflita, 1986
Tetrachloroethylene	Oxygen	Field site on banks of Glatt River in Switzerland	Not detected, <0.01/week	Kuhn et al., 1985
Tetrachloroethylene	Carbonate	Confined aquifer injected with treated municipal wastewater, Palo Alto Baylands, CA, U.S.	0.2/week	Roberts et al., 1982
1,1,1-Trichloroethane	Carbonate	Sand influenced by leachate from North Bay municipal landfill, Ontario, Canada	Field data showed disappearance	Barker et al., 1986
Trichloroethylene	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	66–99% removed in 40 weeks; 90% removed in 8 weeks	Wilson, B.H. et al., 1986
Phenols				
2-Chlorophenol, 3-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2-Chlorophenol,	Sulfate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	100% removed in 3 months	Gibson and Suflita, 1986
<i>o</i> -Cresol	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	Not detected, <0.02/week	Gibson and Suflita, 1986
<i>m</i> -Cresol	Sulfate or carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	No acclimation within 90–100 d	Smolenski and Suflita, 1987
<i>p</i> -Cresol	Sulfate or carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	43–90 d lag time for acclimation	
	Sulfate	River alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	<10–46 d lag time; 180–3300 mg/L-week after acclimation, 3 mg sulfate required per mg <i>p</i> -Cresol consumed	

Table 4.12 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Cresol	Carbonate	Sand contaminated with creosote waste	Extensive degradation	Goerlitz et al., 1985
2,4-Dichlorophenol,	Sulfate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	Not detected, <0.04/week	Gibson and Suflita, 1986
2,5-Dichlorophenol,	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	83% removed in 3 months	
3,4-Dichlorophenol,	Sulfate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	Not detected, <0.01/week	
Phenol	Sulfate or carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	99–100% removed in 3 months	
Phenol	Carbonate	Water table aquifer contaminated with creosote, St. Louis Park, MN, U.S.	Extensive degradation to methane	Ehrlich et al., 1982
		Water table aquifer contaminated with creosote, Pensacola, FL, U.S.	>0.1 mg/L pentachlorophenol exhibited degradation	Godsy et al., 1983
2,4,5-Trichlorophenol	Sulfate	River alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	Not detected, <0.04/week	Gibson and Suflita, 1986
Petroleum-derived hydrocarbons				
Acenaphthene	Oxygen	Shallow water table aquifer on Texas coast	>1.3/week	Wilson et al., 1985
Benzene	Oxygen	Sand 5 m below the water table in a shallow unconfined aquifer contaminated by a gasoline spill	2.3–2.7/week, degradation slowed at 4–5 µg/liter	Wilson, B. H. et al., 1987
Benzene	Carbonate	Sand 3 m below the water table in a shallow unconfined aquifer contaminated by a gasoline spill	0.9/week, degradation slowed at 12 µg/liter	
Benzene, ethylbenzene	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	70–74% removed in 40 weeks, 99% in 120	
Dibenzofuran	Oxygen	Shallow water table aquifer on Texas coast	>1.8/week	Wilson et al., 1985a
Fluorene	Oxygen	Shallow water table aquifer on Texas coast	>0.9/week	
1-Methylnaphthene, 2-methylnaphthene	Oxygen	Shallow water table aquifer on Texas coast	>1.6/week	
naphthalene				
Naphthalene	Carbonate	Water table aquifer contaminated with creosote, St. Louis Park, MN, U.S.	No degradation detected	Ehrlich et al., 1982
Styrene	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	90% removed in 8 weeks, 99% in 16 weeks	Wilson, B.H. et al., 1986
Toluene	Oxygen	Sand in shallow water table aquifer exposed to wood creosoting waste	0.2/week	Wilson, J.T. et al., 1986
		Sand 3–5 m below the water table in shallow unconfined aquifer contaminated by a gasoline spill	Degradation ceased at 3–5 µg-liter	
		Sand 3 m below the water table in plume of contamination	0.5/week, slowed at 56 µg/L	

Table 4.12 (Continued)

Compound	Dominant Electron Acceptor	Type of Sample and Location	Biodegradation Rate or Extent	Reference
1,2,4-Trimethylbenzene	Carbonate	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	99% removed in 40 weeks	Barker et al., 1986
<i>o</i> -Xylene	Oxygen or carbonate	Sand influenced by leachate from North Bay municipal landfill, Ontario, Canada	No degradation	
<i>o</i> -Xylene	Oxygen or carbonate	Sand 3–5 m below the water table in shallow unconfirmed aquifer contaminated by a gasoline spill	2.6–4.8/week, degradation ceased at 1–3 µg/L	Wilson, B.H. et al., 1987
<i>o</i> -Xylene	Nitrate	Sand 3 m below the water table in plume of contamination	0.6/week	
<i>o</i> -Xylene	Nitrate	Field site on banks of Glatt River in Switzerland	160/week, after acclimation to 400 µg/L	Kuhn et al., 1985
<i>o</i> -Xylene	Carbonate	Sand influenced by leachate from North Bay municipal landfill, Ontario, Canada	0.01/week, estimated from field data	Barker et al., 1986
<i>m</i> -Xylene	Oxygen	Alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	78% removed in 40 weeks, 99% removed in 120 weeks	Wilson, B.H. et al., 1986
<i>m</i> -Xylene	Oxygen	Field site on banks of Glatt River in Switzerland	>16/week, exposed to 0.2 µg/L	Kuhn et al., 1985
<i>p</i> -Xylene	Nitrate	Sediments from banks of Glatt River in Switzerland	65/week, after acclimation to 400 µg/L	Wilson, B.H. et al., 1987
<i>p</i> -Xylene	Oxygen	Field site on banks of Glatt River in Switzerland	160/week, after acclimation to 400 µg/L	
<i>m</i> - and <i>p</i> -Xylene	Oxygen	Sand 3–5 m below the water table in shallow unconfined aquifer contaminated by a gasoline spill	3.0–4.8/week, degradation slowed at 2–3 µg/L	
<i>m</i> - and <i>p</i> -Xylene	Carbonate	Sand 3 m below the water table in plume of contamination	0.4/week	
Miscellaneous				
Nirtilotriacetic acid	Oxygen or nitrate	Unsaturated zone below septic tile field, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada	0.7–0.8/week	Ward, 1985
		Shallow water table aquifer near domestic septic tile field, Williamsburg, Ontario, Canada	1.3–2.3/week	
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	Sulfate or carbonate	River alluvium contaminated by landfill leachate, Norman, OK, U.S.	<0.01/week, 99% removed in 3 months	Gibson and Suflita, 1986
Quinoline and isoquinoline	Carbonate	Sand contaminated with creosote wastes, Pensacola, FL, U.S.	Extensive degradation	Pereira et al., 1987

Source: Ghiorse and Wilson, 1988.

REFERENCES

- Alexander, M. *Introduction to Soil Microbiology*, 2nd ed. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1977).
- Alexander, M., R. J. Wagenet, P. C. Baveye, J. T. Gannon, U. Migelgrin, and Y. Tan "Movement of Bacteria Through Soil and Aquifer Sand," EPA/600/52-91/010, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma (1991).
- Benefield, L. D. and C.W. Randall *Biological Process Design for Wastewater Treatment* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1980).
- Bouwer, E. J. and P. L. McCarty "Modeling of Trace Organics Biotransformation in the Subsurface," *Ground Water*, 22(4) July-August:433-440 (1984).
- Devanny, J. S. "Microbiology of Subsurface Wastes," in *Subsurface Migration of Hazardous Wastes*, J. S. Devanny, L. G. Everett, J. C. S. Lu, and R. L. Stollar, Eds. (New York: Van Nostrand Reinhold, 1990).
- DeWeerd, K. et al. "The Relationship Between Reductive Dehalogenation and Other Aryl Substituent Removal Reactions Catalyzed by Anaerobes," *FEMS Microb. Ecol.* 38:331-339 (1986).
- Edmonds, P. *Microbiology: An Environmental Perspective* (New York: MacMillan Publishing Co., Inc., 1978).
- Furukawa, K., K. Tonomura, and A. Kamibayashi "Effect of Chlorine Substitution on the Biodegradability of Polychlorinated Biphenyls," *Appl. Environ. Microbiol.* 35(2):223-227 (1978).
- Furukawa, K. N. Temizuka, and A. Kamibayashi "Effect of Chlorine Substitution on the Bacterial Metabolism of Various Polychlorinated Biphenyls," *Appl. Environ. Microbiol.* 38(2): 301-310 (1979).
- Gerba, C. P. "Microbial Contamination of the Subsurface," in *Ground Water Quality*, C. H. Ward, W. Giger, and P. L. McCarty, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1985).
- Gerba, C. P. and G. Bitton "Microbial Pollutants: Their Survival and Transport Pattern to Groundwater," in *Groundwater Pollution Microbiology*, G. Bitton and C.P. Gerba, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984).
- Ghiorse, W. C. and J. T. Wilson "Microbial Ecology of the Terrestrial Subsurface," in *Advances in Applied Microbiology*, Vol. 33, A. I. Laskin, Ed. (San Diego, CA: Academic Press, 1988).
- Grady, C. P. L. and H. C. Lim *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*, (New York: Marcel Dekker, 1980).
- Harris, N. P. and H. G. S. Hansford "A Study of Substrate Removal in a Microbial Film Reactor," *Water Res.* 10:935-943 (1976).
- Hutchins, S. R., W. C. Downs, D. H. Kampbell, J. T. Wilson, D. A. Kovacs, R. H. Douglas, and D. J. Hendrix "Pilot Project on Biorstoration of Fuel-Contaminated Aquifer Using Nitrate: Part II — Laboratory Microcosm Studies and Field Performance", in *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration*, (Dublin, OH: National Water Well Association, 1989).
- Leach, L. E., F. P. Beck, J. T. Wilson, and D. H. Kampbell "Aseptic Subsurface Sampling Techniques for Hollow-Stem Auger Drilling," in *Proceedings of the National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods*, Columbus, OH: National Water Well Association, 1988).
- Lee, M. D. et al. "Biorestoration of Aquifers Contaminated With Organic Compounds," *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 18(1):29-89 (1988).
- Linkfield, T. G., J. M. Suflita, and J. M. Tiedje "Characterization of the Acclimation Period Prior to the Anaerobic Biodegradation of Haloaromatic Compounds," *Appl. Environ. Microbiol.* (1989).
- Madsen, E. L. "Determining In Situ Biodegradation: Facts and Challenges," *Environ. Sci. Technol.*, 25(10), 1991, 1663-1673.
- McCarty, P. L., B. E. Rittman, and E. J. Bouwer "Microbiological Processes Affecting Chemical Transformations in Groundwater," in *Groundwater Pollution Microbiology*, G. Bitten and C. P. Gerba, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984).
- McNabb, J. F. and G. E. Mollard "Microbiological Sampling in the Assessment of Groundwater Pollution," in *Groundwater Pollution Microbiology*, G. Bitten and C. P. Gerba, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984).
- Metcalf and Eddy, Inc. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd Ed., G. Tchobanoglous and F.L. Burton, Eds. (New York: McGraw-Hill Book Co., 1991).
- Parker, J. C. and M. Th. Van Genuchten "Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments," Bulletin 84-3, Virginia Agricultural Experiment Station, Blacksburg, Virginia (1984).
- Rao, P. S. C. and J. M. Davidson "Estimation of Pesticide Retention and Transformation Parameters Required in Nonpoint Source Pollution Models," in *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution*, M. R. Overcash and J. M. Davidson, Eds. (Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1980) pp. 23-67.
- Reynolds, J. D. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering* (Monterey, CA: Brooks-Cole Engineering Division, 1982).
- Sims, J. L., R. C. Sims, and J. E. Matthews "Approach to Bioremediation of Contaminated Soil," *Haz. Waste Haz. Mat.* 7(2):117-149 (1990).
- Sims, J. L., J. M. Suflita, and H. H. Russell "Reductive Dehalogenation of Organic Contaminants in Soils and Ground Water," EPA/540/4-90/054, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma (1991).

- Suflita, J. M. "Microbial Ecology and Pollutant Biodegradation in Subsurface Ecosystems," in *Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface*, EPA/625/4-89/019, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma (1989a), pp. 67-84.
- Suflita, J. M. "Microbiological Principles Influencing the Bioremediation of Aquifers," in *Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface*, EPA/625/4-89/019, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma (1989b), pp. 85-99.
- Suflita, J. M. and G. W. Sewell "Anaerobic Biotransformation of Contaminants in the Subsurface," EPA/600/M-90/024, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma (1991).
- Tim, U. S. and S. Mustaghimi "Model for Predicting Virus Movement Through Soils," *Ground Water*, 29(2, March-April):251-259 (1991).
- Van Genuchten, M. Th. and W. J. Alves "Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation," Technical Bulletin Number 1661, U.S. Department of Agriculture (1982).

ADDITIONAL REFERENCES (CITED IN TABLES)

- Aelion, C. M., C. M. Swindoll, and F. K. Pfaender *Appl. Environ. Microbiol.* 53:2212-2217 (1987).
- Adrian, N. R. and J. M. Suflita "Reductive Dehalogenation of a Nitrogen Heterocyclic Herbicide in Anoxic Aquifer Slurries," *Appl. Environ. Microbiol.* 56:292-294 (1990).
- Alexander, M. *Science* 211:132-138 (1981).
- Atlas, R. M. *Microbiol. Rev.* 45:180-209 (1981).
- Aulenbach, D. B., N. L. Clesceri, and T. J. Tofflemire "Water Renovation by Discharge into Deep Natural Sand Filters," Proceedings of AIChE Conference, Chicago, IL, May 4-8, 1975.
- Balkwill, D. E. and W. C. Ghiorse *Planetary Ecology*, D. E. Caldwell, J. A. Brierley, and C. L. Brierley, Eds. (New York: Van Nostrand Reinhold, 1985a), pp. 399-408.
- Balkwill, D. L. and W. C. Ghiorse *Appl. Environ. Microbiol.* 50:580-588 (1985b).
- Barcelona, M. J. and T. G. Naymik "Dynamics of a Fertilizer Plume in Ground Water," *Environ. Sci. Technol.* 18:257-261 (1984).
- Barker, J. F. and G. C. Patrick *Proc. Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water — Prevention, Detection, and Restoration Conference and Exposition*, Houston, 1985, pp. 160-177.
- Barker, J. F., J. S. Tessmann, P. E. Plotz, and M. Reinhard *J. Contam. Hydrol.* 1:171-189 (1986).

- Barrio-Lage, G. A., F. Z. Parsons, R. M. Narbaitz, and P. A. Lorenzo "Enhanced Anaerobic Biodegradation of Vinyl Chloride in Ground Water," *Environ. Toxicol. Chem.* 9:403-415 (1990).
- Barrio-Lage, G. A., F. Z. Parsons, R. S. Nazzari, and P. A. Lorenzo *Environ. Sci. Technol.* 20:96-99 (1986).
- Beeman, R. E. and J. M. Suflita *J. Ind. Microbiol.* 5:45-58 (1990).
- Beeman, R. E. and J. M. Suflita "Microbial Ecology of a Shallow Unconfined Ground Water Aquifer Polluted by Municipal Landfill Leachate," *Microbiol. Ecol.* 14:39-54 (1987).
- Beloin, R. M., J. L. Sinclair, and W. C. Ghiorse *Microbiol. Ecol.* 16:1988.
- Belyaev, S. S. and M. V. Ivanov "Bacterial Methanogenesis in Underground Waters," *Ecol. Bull.* 35:273-280 (1983).
- Bengtsson, G. *Ground Water Quality*, C. H. Ward, W. Giger, and P. L. McCarty, Eds. (New York: John Wiley & Sons, 1985), pp. 330-341.
- Bone, T. L. and D. L. Balkwill *Appl. Environ. Microbiol.* 51:462-468 (1986).
- Bone, T. L. and D. L. Balkwill *Microbiol. Ecol.* 16:(1988).
- Cerniglia, C. E., in *Petroleum Microbiology*, R. M. Atlas, Ed. (New York: Macmillan, 1984), pp. 99-128.
- Chapelle, F. H. et al. *Geology* 16:117-121 (1988).
- Chapelle, F. H., J. L. Zeliber, D. J. Grimes, and L. L. Knobel *Water Resour. Res.* 23:1625-1632 (1987).
- Cheng, H. H. and R. G. Lehmann *Weed Sci.* 33 (Suppl. 2):7-10 (1985).
- Cooney, J. J., S. A. Silver, and E. A. Beck *Microbiol. Ecol.* 11:127-137 (1985).
- Criddle, C. S., P. L. McCarty, M. C. Elliott, and J. F. Barker *J. Contam. Hydrol.* 1:133-142 (1986).
- Cullimore, D. R. *Ground Water* 21:558-563 (1983).
- Cullimore, D. R. and A. E. McCann in *Aquatic Microbiology*, F. A. Skinner and J. M. Shewan, Eds. (New York: Academic Press, 1977), pp. 263-274.
- Davis, J. B. *Petroleum Microbiology* (Amsterdam: Elsevier Publishing Co., 1967), p. 604.
- DeWeerd, K. A., A. Saxena, D. P. Nagle, Jr., and J. M. Suflita "Metabolism of the O Methoxy Substituent of 3-methoxybenzoic Acid and other Unlabeled Methoxybenzoic Acids by Anaerobic Bacteria," *Appl. Environ. Microbiol.* 54:1237-1242 (1988).
- Dobbins, D. C. and F. K. Pfaender *Microbiol. Ecol.* 15:(1987).
- Dockins, W. S., G. J. Olson, G. A. McFeters, and S. C. Turbak *Geomicrobiol. J.* 2:83-97 (1980).
- Dott, W., C. Frank, and P. Werner *Zentral Bakteriell. Hyg. I A:bt. Orig. B* 180:62-75 (1984).
- Dunlap, W. J., R. L. Cosby, J. F. McNabb, B. E. Bledsoe, and M. R. Scalf *Ground Water* 10:107-117 (1972).

- Egli, C., R. Scholtz, A. M. Cook, and T. Leisinger "Anaerobic Dechlorination of Tetrachloromethane and 1,2-dichloroethane to Degradable Products by Pure Cultures of *Desulfobacterium* sp. and *Methanobacterium* sp.," *FEMS Microbiol. Lett.* 43:257-261 (1987).
- Ehrlich, G. G., D. F. Goerlitz, E. M. Godsey, and M. F. Hult *Ground Water* 20:703-710 (1982).
- Ehrlich, G. G., E. M. Godsy, D. F. Goerlitz, and M. F. Hult *Dev. Ind. Microbiol.* 24:235-245 (1983).
- Faller, J., et al. *Environ. Sci. Technol.* 25:676-678 (1991).
- Fathepure, B. Z., J. P. Nengu, and S. A. Boyd "Anaerobic Bacteria that Dechlorinate Perchloroethene," *Appl. Environ. Microbiol.* 53:2671-2674 (1987).
- Foster, S. S. D., D. P. Kelly, and R. James in *Planetary Ecology*, D. E. Caldwell, J. A. Brierley, and C. L. Brierley, Eds. (New York: Van Nostrand Reinhold, 1985), pp. 356-382.
- Frank, C. and W. Dott *Zentral Bakteriell. Hyg. I. Abt. Orig. B* 180:459-470 (1985).
- Führ, F. *Weed Sci.* 33(Suppl. 2):11-17 (1985).
- Gälli, R. and P. L. McCarty "Biotransformation of 1,1,1-trichloroethane, Trichloromethane, and Tetrachloromethane by a *Clostridium* sp.," *Appl. Environ. Microbiol.* 55:837-844 (1989).
- Ghiorse, W. C. and D. L. Balkwill *Dev. Ind. Microbiol.* 24:213-224 (1983).
- Ghiorse, W. C. and D. L. Balkwill in *Progress in Chemical Disinfection II: Problems at the Frontier*, J. E. Janauer and W. C. Ghiorse, Eds. (New York: Binghamton SUNY, 1984), pp. 91-106.
- Ghiorse, W. C. and D. L. Balkwill in *Ground Water Quality*, C. H. Ward, W. Giger, and P. L. McCarty, Eds. (New York: Wiley & Sons, Inc., 1985), pp. 387-401.
- Gibson, S. A. and J. M. Suflita "Extrapolation of Biodegradation Results to Groundwater Aquifers: Reductive Dehalogenation of Aromatic Compounds," *Appl. Environ. Microbiol.* 52:681-688 (1986).
- Godsy, E. M., D. E. Troutman, and G. G. Ehrlich *Proc. Natl. Meet. Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem.*, 186th 23:288-289 (1983).
- Godsey, E. M. and G. G. Ehrlich "Reconnaissance for Microbial Activity in the Magothy Aquifer, Bay Park, New York, Four Years After Artificial Recharge," *J. Res. U.S. Geol. Sur.* 6:829-836 (1978).
- Goerlitz, D. F., D. E. Troutman, E. M. Godsy, and B. J. Franks *Environ. Sci. Technol.* 19:955-961 (1985).
- Gottfreund, E., I. Gerber, and R. Schweisfurth *Landwirtsch. Forsch.* 38:72-79 (1985a).
- Gottfreund, E., J. Gottfreund, I. Gerberg, G. Schmitt, and R. Schweisfurth *Water Supply* 3:109-115 (1985b).
- Gottfreund, E., J. Gottfreund, and R. Schweisfurth *Forum Städte-Hyg.* 36:178-183 (1985c).
- Grossman, E. L., et al. *Geology* 17:495-499 (1989).
- Hallburg, R. O. and R. Martinell "Vyredox-In Situ Purification of Ground Water," *Ground Water* 14:88-93 (1976).
- Harvey, R. W. and L. H. George *Appl. Environ. Microbiol.* 53:2992-2996 (1987).
- Harvey, R. W., D. L. Smith, and L. George "Effect of Organic Contamination Upon Microbial Distribution and Heterotrophic Uptake in a Cape Cod, Massachusetts Aquifer," *Appl. Environ. Microbiol.* 48:1197-1202 (1984).
- Hirsch, P. and E. Rades-Rohkohl *Dev. Ind. Microbiol.* 24:183-200 (1983).
- Hoos, E. and R. Schweisfurth *Vom Wasser* 58:103-112 (1982).
- Humenick, M. J., L. N. Bitton, and C. F. Mattox "Natural Restoration of Ground Water in UCG," *In Situ* 6:107-125 (1982).
- Hutchins, S. R., G. W. Sewell, D. A. Kovacs, and G. A. Smith "Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms Under Denitrifying Conditions," *Environ. Sci. Technol.* 1990.
- Idelovitch, E. and M. Michail "Treatment Effects and Pollution Dangers of Secondary Effluent Percolation to Ground Water," *Prog. Wat. Tech.* 12:949-966 (1980).
- Jamison, V. W., R. L. Raymond, and J. O. Hudson "Biodegradation of High-octane Gasoline in Ground Water," *Dev. Ind. Microbiol.* 16:305-312 (1975).
- Kiene, R. P. and D. G. Capone *Appl. Environ. Microbiol.* 51:1247-1251 (1986).
- Kuhn, E. P., G. T. Townsend, and J. M. Suflita "Effect of Sulfate and Organic Carbon Supplements on Reductive Dehalogenation of Chloroanilines in Anaerobic Aquifer Slurries," *Appl. Environ. Microbiol.* 56:2630-2637 (1990).
- Kuhn, E. P., J. M. Suflita, M. D. Rivera, and L. Y. Young "Influence of Alternate Electron Acceptors on the Metabolic Fate of Hydroxybenzoate Isomers in Anoxic Aquifer Slurries," *Appl. Environ. Microbiol.* 55:590-598 (1989).
- Kuhn, E. P., J. Zeyer, P. Eicher, and R. P. Schwarzenbach "Anaerobic Degradation of Alkylated Benzenes in Denitrifying Laboratory Aquifer Columns," *Appl. Environ. Microbiol.* 54:490-496 (1988).
- Kuhn, E. P., P. J. Colberg, J. L. Schnoor, O. Nanner, A. J. B. Zehnder, and R. P. Schwarzenbach *Environ. Sci. Technol.* 19:961-968 (1985).
- Ladd, T. I., R. M. Ventullo, P. M. Wallis, and J. W. Costerton, *Appl. Environ. Microbiol.* 44:321-329 (1982).
- Lamar, R. T. and D. M. Dietrich *Appl. Environ. Microbiol.* 56:3093-3100 (1990).
- Larson, R. J. and R. M. Ventullo *Proc. Natl. Symp. Aquifer Restor. Ground Water Monitor* (Worthington, OH: 3rd, National Water Works Association, 1983), pp. 402-408.

- Leahy, J. G. and R. R. Colwell *Microbiol. Rev.* 54:305-315 (1990).
- Lee, K., et al. *Microb. Ecol.* 11:337-351 (1985).
- Lee, M. D. and C. H. Ward "Biological Methods for the Restoration of Contaminated Aquifers," *Environ. Toxicol. Chem.* 4:721-726 (1985).
- Lind, A. M. "Nitrate Reduction in the Subsoil," *Proc. Int. Assoc. Water Pollut. Res. Copenhagen* 1(August):14 (1975).
- Lovely, D. R. and D. J. Lonergan "Anaerobic Oxidation of Toluene, Phenol, and p-cresol by the Dissimilatory Iron-reducing Organism, GS-15," *Appl. Environ. Microbiol.* 56:1858-1864 (1990).
- Madsen, E. L., J. L. Sinclair, and W. C. Ghiorse *Science* 252:830-833 (1991).
- Mahadevaiah, B. and G. D. Miller *Proc. Natl. Symp. Expo. Aquifer Restor. Ground Water Monitor* (Columbus, OH: 6th National Water Works Association, 1986), pp. 384-412.
- Marxsen, J. *Int. J. Speleol.* 11:173-201 (1981a).
- Marxsen, J. *Verh. Int. Verein. Limnol.* 21:1371-1375 (1981b).
- McCarty, P. L., B. E. Rittmann, and E. J. Bouwer "Microbiological Processes Affecting Chemical Transformations in Ground Water," in *Ground Water Pollution Microbiology*, G. Bitton and C. P. Gerba, Eds. (New York: John Wiley & Sons, 1984).
- Metcalf, R. L. *Ann. Rev. Entomol.* 22:241-261 (1977).
- Mikesell, M. D. and S. A. Boyd "Dechlorination of Chloroform by Methanosarcina Strains," *Appl. Environ. Microbiol.* 56:1198-1201 (1990).
- Novak, J. T., C. D. Goldsmith, R. S. Benoit, and J. H. O'Brien *Nat. Sci. Technol.* 17:71-85 (1985).
- Ogunseitan, O. A., E. T. Tedford, D. Pacia, K. M. Sirotkin, and G. A. Sayler *J. Ind. Microbiol.* 1:311-317 (1987).
- Olson, B. H. *Environ. Sci. Technol.* 25:604-611 (1991).
- Olson, G. J., W. S. Dockins, G. A. McFeters, and W. P. Iverson *Geomicrob. J.* 2:327-340 (1981).
- Olson, G. J., G. A. McFeters, and K. L. Temple "Occurrence and Activity of Iron and Sulfur-oxidizing Microorganisms in Alkaline Coal Strip Mine Spoils," *Microb. Ecol.* 7:40-50 (1981).
- Parsons, F., G. Barrio-Lage, and R. Rice "Biotransformation of Chlorinated Organic Solvents in Static Microcosms," *Environ. Toxicol. Chem.* 4:739-742 (1985).
- Pereira, W. and C. E. Rostad *Environ. Toxicol. Chem.* 6:163-176 (1987).
- Preul, H. C. "Underground Movement of Nitrogen," *Adv. Water Pollut. Res. Proc. Third Int. Conf.* 1966, pp. 309-328.
- Prince, R. C., J. R. Clark, and J. E. Lindstrom in *Bioremediation Monitoring Program Report* (Annandale, NJ: Exxon Research and Engineering Co., 1990).
- Pritchard, P. H. and C. F. Costa *Environ. Sci. Technol.* 25:372-379 (1991).
- Quensen, J. R., III, J. M. Tiedje, and S. A. Boyd *Science* 242:752-754 (1988).
- Rades-Rohkohl, E. and P. Hirsch *Abstr. Int. Symp. Environ. Biogeochem.*, 6th, Santa Fe, October 1983, p. 56.
- Raymond, R. L., J. O. Hudson, and V. Jamison *Appl. Environ. Microbiol.* 31:522-535 (1976).
- Raymond, R. L., V. W. Jamison, and J. O. Hudson "Beneficial Stimulation of Bacterial Activity in Ground Water Containing Petroleum Products," *Aice Symp. Ser.* 73:390-404 (1976).
- Ridgway, H. F., et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 56:3565-3575 (1990).
- Roberts, P. V., J. Schreiner, and G. Hopkins *Water Res.* 16:1025-1035 (1982).
- Roberts, P. V., et al. "Organic Contaminant Behavior During Ground Water Recharge," *J. Water Pollut. Control Fed.* 52:161-172 (1980).
- Roberts, P. V., M. N. Goltz, and D. M. Mackay *Water Resour. Res.* 22:2047-2058 (1986).
- Robertson, G. P. and J. M. Tiedje *Soil Biol. Biochem.* 19:187-193 (1987).
- Rogers, J. E., et al. "Microbial Transformation of Alkylpyridines in Ground Water," *Wat. Air Soil Poll.* 24:443-454 (1985).
- Sayler, G. S. and A. C. Layton *Annu. Rev. Microbiol.* 44:625-648 (1990).
- Semprini, L., et al. *Ground Water* 28:715-727 (1990).
- Sinclair, J. L. and W. C. Ghiorse *Appl. Environ. Microbiol.* 53:1157-1163 (1987).
- Sinton, L. W. *Hydrobiologia* 119:161-169 (1984).
- Smith, G. A., J. S. Nickels, J. D. Davis, R. H. Findlay, P. S. Vashio, J. T. Wilson, and D. C. White *2nd Int. Cong. Ground Water Quality*, Tulsa, March 1984.
- Smith, G. A., J. S. Nickels, B. D. Kerger, J. D. Davis, S. P. Collins, J. T. Wilson, J. F. McNabb, and D. C. White *Can. J. Microbiol.* 32:104-111 (1986).
- Smith, R. L., R. W. Harvey, and D. R. LeBlanc *J. Contam. Hydrol.* 7:285-300 (1991).
- Smolenski, W. J. and J. M. Suflita "The Microbial Metabolism of Cresols in Anoxic Aquifers," *Appl. Environ. Microbiol.* 53:710-716 (1987).
- Spain, J. C., et al. *Appl. Environ. Microbiol.* 48:944-950 (1984).
- Stetzenbach, L. D. and N. A. Sinclair *6th Abstr. Int. Symp. Environ. Biogeochem.* Santa Fe, October 1983, p. 57.
- Suflita, J. M., L. Liang, and L. Shi "The Anaerobic Metabolism of 2-Hydroxybiphenyl by Sulfate-reducing Bacterial Enrichments," *Current Microbiol.* 1990.
- Suflita, J. M., S. A. Gibson, and R. E. Beeman "Anaerobic Biotransformation of Pollutant Chemicals in Aquifers," *J. Ind. Microbiol.* 3:179-194 (1988).
- Suflita, J. M. and S. A. Gibson "Biodegradation of Haloaromatic Substrates in a Shallow Anoxic Ground Water Aquifer," *Proc. Second Intl. Conf. Ground Water Quality Res.*, N. N. Durham and A. E. Redelfs, Eds. (Stillwater, OK: National Center for Ground Water Research, 1985), pp. 30-32.
- Suflita, J. M. and G. D. Miller "The Microbial Metabolism of Chlorophenolic Compounds in Ground Water Aquifers," *Env. Toxicol. Chem.* 4:751-758 (1985).

- Thorn, P. M. and R. M. Ventullo *Microb. Ecol.* 16:1988.
- Towler, P. A., N. C. Blakey, T. E. Irving, L. Clark, P. J. Maris, K. M. Baxter, and R. M. MacDonald *18th Proc. Congr. Int. Assoc. Hydrogeol.*, Cambridge (154), 1985, pp. 84-97.
- Trudell, M. R., R. W. Gillham, and J. A. Cherry *J. Hydrol.* 83:251-268 (1986).
- van Beek, C. G. E. M. and D. van der Kooij "Sulfate-Reducing Bacteria in Ground Water from Clogging and Nonclogging Shallow Wells in the Netherlands River Region," *Ground Water* 20:298-302 (1982).
- Ventullo, R. M. and R. J. Larson "Metabolic Diversity and Activity of Heterotrophic Bacteria in Ground Water," *Env. Toxicol. Chem.* 4:321-329 (1985).
- Wallis, P. M. and T. I. Ladd *Geomicrob. J.* 3:49-78 (1983).
- Ward, D. M., et al. *AMBIO* 9:277-283 (1980).
- Ward, T. E. "Characterizing the Aerobic and Anaerobic Microbial Activities in Surface and Subsurface Soils," *Environ. Tox. Chem.* 4:727-737 (1985).
- Webster, J. J., G. J. Hampton, J. T. Wilson, W. C. Ghiorse, and F. R. Leach *Ground Water* 23:17-25 (1985).
- Weirich, G. and R. Schweisfurth *Geomicrob. J.* 4:1-20 (1983).
- Westlake, D. W. S., et al. *Can. J. Microbio.* 20:915-928 (1974).
- Westlake, D. W. S., A. M. Jobson, and F. D. Cook *Can. J. Microbio.* 24:254-260 (1978).
- White, D. C., G. A. Smith, M. J. Gehron, J. H. Parker, R. H. Findlay, R. F. Martz, and H. L. Fredrickson *Dev. Ind. Microbiol.* 24:201-211 (1983).
- White, D. C., J. T. Wilson, J. F. McNabb, W. C. Ghiorse, and D. L. Balkwill *Abstr. Intl. Symp. Environ. Biogeochem.* 6th, Santa Fe, October 1983b, pp. 56-57.
- Wilson, B. H., G. B. Smith, and J. F. Rees "Biotransformation of Selected Alkylbenzenes and Halogenated Aliphatic Hydrocarbons in Methanogenic Aquifer Material: A Microcosm Study," *Environ. Sci. Technol.* 20:997-1002 (1986).
- Wilson, B. H., B. E. Bledsoe, D. H. Kampbell, J. T. Wilson, and J. H. Armstrong in *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration*, (Houston, TX: National Water Well Association and American Petroleum Institute, 1986).
- Wilson, J. T., J. F. McNabb, D. L. Balkwill, and W. C. Ghiorse *Ground Water* 21:134-142 (1983a).
- Wilson, J. T., J. F. McNabb, B. H. Wilson, and M. J. Noonan *Dev. Ind. Microbiol.* 24:225-233 (1983b).
- Wilson, J. T., J. F. McNabb, J. W. Cochran, T. H. Wang, M. B. Tomson, and P. B. Bedient *Environ. Tox. Chem.* 4:721-726 (1985a).
- Wilson, J. T., M. J. Noonan, and J. F. McNabb in *Ground Water Quality*, C. H. Ward, W. Giger, and P. L. McCarty, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1985b) pp. 483-492.
- Wilson, J. T., G. D. Miller, W. C. Ghiorse, and F. B. Leach *J. Contam. Hydrol.* 1:163-170 (1986).
- Wong, A. S. and D. G. Crosby in *Pentachlorophenol*, K. Ranga Rao, Ed. (New York: Plenum, 1978), pp. 19-25.
- Wood, P. R., R. F. Lang, and I. L. Payan "Anaerobic Transformation, Transport and Removal of Volatile Chlorinated Organics in Ground Water," in *Ground Water Quality*, C. H. Ward, W. Giger, and P. L. McCarty, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1985), pp. 493-511.

ANNEXE 3

QUELQUES ENZYMES DU SOL ET LEURS SUBSTRATS

Tiré de Dick et Tabatabai, (1993)

Table 1 Enzymes Assayed in Soil

Class	EC number ^a	Recommended name	Substrate
Oxidoreductases	1.1.3.4	Glucose oxidase	Glucose
	1.7.3.3	Urate oxidase	Uric Acid
	1.10.3.1	Catechol oxidase	Catechol
	1.10.3.2	Laccase	Phenylenediamine
	1.11.1.6	Catalase	Hydrogen peroxide
	1.11.1.7	Peroxidase	Pyrogallol, chloroanilines
	1.14.18.1	Monophenol monooxygenase	Catechol, pyrogallol, hydroquinone
Transferases	2.4.1.5	Dextranucrase	Sucrose
	2.4.1.10	Levansucrase	Sucrose
	2.8.1.1	Thiosulfate <i>S</i> -transferase (rhodanese)	Thiosulfate + cyanide
Hydrolases	3.1.1.1	Carboxylesterase	Hydroxymethylcoumarin butyrate, malathion
	3.1.1.2	Arylesterase	Phenyl acetate
	3.1.1.3	Triacylglycerol lipase	4-Methylumbelliferone nonanoate
	3.1.3.1	Alkaline phosphatase	<i>p</i> -Nitrophenyl phosphate
	3.1.3.2	Acid phosphatase	<i>p</i> -Nitrophenyl phosphate
	3.1.4.1	Phosphodiesterase	<i>Bis-p</i> -nitrophenyl phosphate
	3.1.6.1	Arylsulfatase	<i>p</i> -Nitrophenyl sulfate
	3.2.1.1	α -Amylase	Starch
	3.2.1.2	β -Amylase	Starch
	3.2.1.4	Cellulase	Cellulose, carboxymethyl-cellulose
	3.2.1.6	Endo-1,3(4)- β -D-glucanase	Laminarin
	3.2.1.8	Xylanase	Xylan
	3.2.1.20	α -D-Glucosidase	<i>p</i> -Nitrophenyl- α -D-glucoside, maltose
	3.2.1.21	β -D-Glucosidase	<i>p</i> -Nitrophenyl- β -D-glucoside, cellobiose
	3.2.1.22	α -D-Galactosidase	<i>p</i> -Nitrophenyl- α -D-galactoside, melibiose
	3.2.1.23	β -D-Galactosidase	<i>p</i> -Nitrophenyl- β -D-galactoside, lactose
		Peptidases	<i>N</i> -benzoyl-L-arginine amide, benzyloxycarbonyl
		Proteinases	Casein, gelatine
	3.5.1.1	Asparaginase	Asparagine
	3.5.1.2	Glutaminase	Glutamine
	3.5.1.4	Amidase	Formamide, acetamide
	3.5.1.5	Urease	Urea
	3.5.1.13	Arylacylamidase	Propanil
Lyases	3.6.1.1	Pyrophosphatase	Na-pyrophosphate
	4.1.1.15	Glutamate decarboxylase	Aspartic acid
	4.1.1.25	Tyrosine decarboxylase	Tyrosine
	4.1.1.28	Aromatic-L-amino-acid decarboxylase	Tryptophan, DOPA
	4.3.1.3	L-Histidine ammonia lyase	L-Histidine

^aEC number, Enzyme Commission number authorized by the International Union of Biochemistry.